YALE UNIVERSITY

LIBRARY

STERLING

CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

147. BAND

MIT 221 FIGUREN IM TEXT UND 2 PORTRÄTS

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Alle Rechte vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1
237
v.147

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Inhalt des 147. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 27. November 1956)

Seite

WOLTER, H., Zur Meßbarkeit der optischen Konstanten und der optischen Dicke dünnster Metallschichten. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. August 1956) 1

MESSNER, D., Über die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz polykristalliner Leuchtstoffe bei Anregung mit Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Juli 1956) 24

JONES, F. L., and R. H. JONES, The formation and rupture of molten metal bridges in electrical contacts. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 25. August 1956) 43

MOSER, H., J. OTTO und W. THOMAS, Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. I. Neue gasthermometrische Methode. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. September 1956) 59

MOSER, H., J. OTTO und W. THOMAS, Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. II. Bestimmung des Goldpunktes. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. September 1956) 76

THOMAS, W., Die zweiten Virialkoeffizienten von Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff und Kohlendioxyd im Temperaturbereich von 0 bis 1200° C. (Eingegangen am 25. September 1956) 92

ZIOCK, K., Die Bestimmung der Oszillatorenstärke der Eisenlinie 3720 Å aus der Abklingdauer des Resonanzleuchtens. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. August 1956) 99

FISCHER, E., und N. ZENGIN, Über Assoziation von Dipolmolekülen durch Untersuchung der Dispersion und Absorption ihrer Lösungen im dcm-Wellengebiet. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. September 1956) 113

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 15. Dezember 1956)

STEFFEN, K. G., und H. NEUERT, Die γ-γ-Winkelkorrelation der Reaktion $Be^9(\alpha, n\gamma\gamma)C^{12}$ und der Spin des zweiten Anregungszustandes von C^{12}. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Juli 1956) 125

STEFFEN, K. G., Über die 208/113 keV-γ-γ-Kaskade des Hafniums^{177}. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Juli 1956) 132

VOGEL, J. K., und H. RAETHER, Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. August 1956) 141

Seite

HOPKINS, M. R., The thermal and electrical conductivities of metals at high temperatures. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 21. August 1956) 148

BRUNNÉE, C., Über die Ionenreflexion und Sekundärelektronenemission beim Auftreffen von Alkaliionen auf reine Molybdän-Oberflächen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 161

ROOS, O. v., Theorie der Reflexion positiver Ionen an Metalloberflächen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 184

ROOS, O. v., Theorie der kinetischen Emission von Sekundärelektronen, ausgelöst durch positive Ionen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 210

BLAUTH, E., Zur Energieverteilung der von Protonen in Gasen ausgelösten Sekundärelektronen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juli 1956) 228

WEIDLICH, W., Modell eines Feldes mit inneren Koordinaten. (Eingegangen am 8. Oktober 1956) 241

MARSCHALL, H., Die BREITsche Gleichung für die Elektron-Proton-Streuung. (Eingegangen am 24. Oktober 1956) 247

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 10. Januar 1957)

SCHOPPER, H., Die elastische Streuung von γ-Strahlen bei kleinen Streuwinkeln. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1956) . . . 253

GATTO, R., Quantum Numbers of the LEE-YANG Parity Doublet Theory of Strange Particles. (Eingegangen am 26. September 1956) 261

NIGAM, A. N., Colour Centers and X-Ray Spectra of Potassium Halide Crystals. (Eingegangen am 16. Mai 1956) 264

DAS, J. N., and P. V. KHANDEKAR, Transistor action on natural galena surface after heat treatment with H_2S. With 4 figures in the text. (Eingegangen am 29. August 1956) 271

HEINTZE, J., und H. FISCHBECK, Absolute β-Zählung an sättigungsdicken Präparatschichten. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. September 1956) 277

WEIDLICH, W., Hamiltonformalismus und Energieimpulstensor mit differentiellem Erhaltungssatz für nichtlokale Feldtheorien. (Eingegangen am 8. Oktober 1956) 288

BRAUNBEK, W., Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems. I. Die Differentialgleichungen und ihre stationären Lösungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1956) 297

FICK, E., Die Termaufspaltung in elektrostatischen Kristallfeldern. (Eingegangen am 15. Oktober 1956) 307

GRIEM, H., und J. RICHTER, Die Intensität der magnetischen Protonenresonanzabsorption bei thermischem Gleichgewicht. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1956) 317

HAKEN, H., Berechnung der Energie des Exzitonen-Grundzustandes im polaren Kristall nach einem neuen Variationsverfahren von FEYNMAN. I. (Eingegangen am 9. November 1956) 323

Seite

Gobrecht, H., und G. Heinsohn, Über die Lumineszenz der Alkalivanadate. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1956) 350

Sander, W., Messung der Fehlordnungsenergie von Wismut- und Galliumschichten bei tiefer Temperatur. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Oktober 1956) 361

Kummerer, K., Zur Theorie der Elektronenbremsstrahlung im Gebiete thermischer Elektronengeschwindigkeiten. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. September 1956) 373

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 12. Januar 1957)

Thomas, H., Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. I. Seine Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Kalium. Reichweite der Photoelektronen im Metall. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 395

Mayer, H., und H. Thomas, Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. II. Die spektrale Verteilung der Quantenausbeute bei Kalium. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 419

Methfessel, S., Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. III. Die Energieverteilung bei Kalium und Caesium. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 442

Elbel, A.-W., Optische Untersuchungen an Kaliumschichten atomarer Dicke. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) . . . 465

Cirkler, W., Hall-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Kaliumschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) . 481

Mayer, H., und K. Behrndt, Eine neue Mikrowaage aus Quarz für Arbeiten im Höchstvakuum. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 499

Fünftes (Schluß-) Heft

(Abgeschlossen am 6. Februar 1957)

Braunbek, W., und E. Sauter, Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems. II. Die nichtstationären Bewegungen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Oktober 1956) 507

Jost, K., Über zeitliche Folge und Größenverteilung von Barkhausen-Sprüngen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 31. Oktober 1956) . 520

Meister, H. J., Die Bewegungsgleichungen in der Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion. (Eingegangen am 10. November 1956) . . 531

Stöckmann, F., Zur Abhängigkeit lichtelektrischer Ströme von der elektrischen Feldstärke. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. November 1956) 544

Happ, H., Das Mikrowellenspektrum von TlJ und $BiCl_3$ im 3 cm- und 1,5 cm-Band. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Oktober 1956) . . . 567

Parthasarathy, S., and P. P. Mahendroo, Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. I. With 2 figures in the text. (Eingegangen am 9. November 1956) 573

Seite

PARTHASARATHY, S., and P. P. MAHENDROO, Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. II. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 9. November 1956) 577

MARTIN, W., Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften von Phosphoren durch H_2^+-Ionen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. November 1956) 582

MATEJEC, R., Lichtabsorptionsmessungen an Halogensilberkristallen bei höheren Temperaturen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Oktober 1956) 593

SCHLIER, CH., Messung der Hyperfeinstruktur des Kaliumfluorids mit der Molekülstrahlresonanzmethode. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Oktober 1956) 600

KRAMER, G., Zur Theorie der Konversionskoeffizienten. [Berichtigung und Ergänzung zu Z. Physik **146**, 187—204 (1956).] (Eingegangen am 19. Dezember 1956) 628

Autorenverzeichnis 636

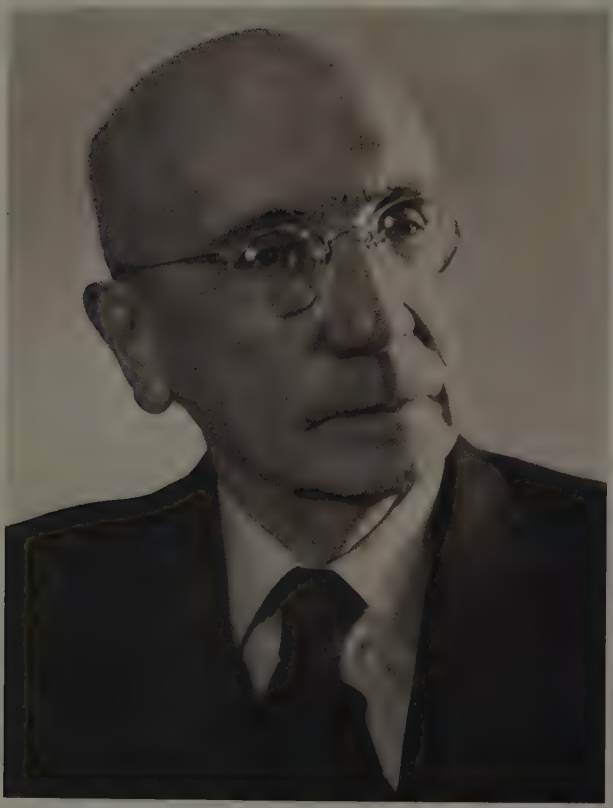


Photo Gröger, Tübingen

Walther Kossel, * 4. Januar 1888 — † 22. Mai 1956

Zeitschrift für Physik, Band 147 (1957) Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 1—23 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Marburg a.d.Lahn

Zur Meßbarkeit der optischen Konstanten und der optischen Dicke dünnster Metallschichten

Von

Hans Wolter

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. August 1956)

Die senkrecht durchgehende und die an beiden Seiten von dünnsten Metallschichten senkrecht reflektierten Intensitäten, dazu die drei entsprechenden Phasenänderungen, die dünnste Metallschichten dem Licht erteilen, sind zwar sechs reelle Größen; aber sie vermitteln dennoch die sehr genaue Messung nur einer Kombination der drei Unbekannten, des Absorptionskoeffizienten k, des Brechungsindexes n und der Schichtdicke d. Diese Kombination ist das Produkt $n \cdot d \cdot k$. Bei der Berechnung der Unbekannten selbst nehmen die an sich relativ kleinen Meßfehler übertrieben starken Einfluß auf die Resultate. Das zeigen die hier mitgeteilten Fehlerfortpflanzungsrechnungen. Mit anderen Worten: Die sechs gemessenen Größen sind in erster Näherung bei kleiner Schichtdicke keine sechs unabhängigen Stücke. Zwischen ihnen gelten wesentlich fünf „Identitäten" in erster Näherung. Auch schräger Einfall ändert hieran nichts, wenn die elektrische Feldstärke parallel zur Schicht liegt. Eine starke Komponente der elektrischen Feldstärke, wie sie bei fast streifenden Transversal-H-Wellen vorliegt, ist eine Voraussetzung für genaue Meßbarkeit auch anderer Kombinationen von n, k und d.

1. Die Intensitätsidentitäten

Seit 1933[1-5] die Frage aufgeworfen wurde, bis zu welchen Schichtdicken herab sich der Brechungsindex n, der Absorptionskoeffizient k und die Dicke d einer dünnen Metallschicht aus reinen Intensitätsmessungen berechnen — nicht nur schätzen — lassen, wurden zur Klärung dieser Frage die sog. „Identitäten" herangezogen; das sind Beziehungen zwischen den Intensitäten, die innerhalb der Meßfehlerbreite näherungsweise Geltung behalten auch bei einer gewissen Variation der Größen n, k, d. Man erhält diese Identitäten durch Reihenentwicklung in den strengen Intensitätsformeln nach Potenzen der Schichtdicke und durch Vernachlässigung von Potenzen höheren Grades.

[1] Murmann, H.: Z. Physik **80**, 161 (1933).
[2] Veenemans, C.F.: Arch. néerl. **14**, 84 (1933).
[3] Schulze, R.: Phys. Z. **34**, 24 (1933).
[4] Goos, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936); **106**, 606 (1937).
[5] Wolter, H.: Z. Physik **105**, 276 (1937).

Diese strengen Formeln[6] lauten

$$J_r = \frac{\xi\tau e^{-\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + \zeta\sigma e^{\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + 2q\cos(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1)) + 2r\sin(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1))}{\zeta\tau e^{-\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + \xi\sigma e^{\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + 2s\cos(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1)) + 2t\sin(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1))}, \quad (1$$

$$J_d \cdot \frac{c_0}{c_2} = \frac{16|g_1|^2 \cdot g_2 g_0}{\zeta\tau e^{-\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + \xi\sigma e^{\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + 2s\cos(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1)) + 2t\sin(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1))}, \quad (1.$$

$$J_r' = \frac{\sigma\zeta e^{-\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + \tau\xi e^{\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + 2q\cos(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1)) - 2r\sin(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1))}{\zeta\tau e^{-\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + \xi\sigma e^{\gamma \mathfrak{Im}(n_1 c_1)} + 2s\cos(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1)) + 2t\sin(\gamma \mathfrak{Re}(n_1 c_1))}. \quad (1.$$

Die Metallschicht ist hierin als Medium (1), ihr komplexer Brechungsindex als $n_1 = n - i \cdot k$ bezeichnet. Die an die Metallschicht angrenzenden Medien (0) und (2) seien nichtabsorbierend; ihre Brechungsindizes heißen n_0 bzw. n_2.

J_r bezeichnet den reflektierten Intensitätsbruchteil bei Lichteinfall vom Medium (2) her, J_r' bei Einfall vom Medium (0) her. J_d bezeichnet den durchgelassenen Intensitätsbruchteil bei Einfall vom Medium (2) her. Bezeichnet d die Schichtdicke der Metallschicht und λ die Vakuumwellenlänge, so ist

$$\gamma = \frac{4\pi d}{\lambda}. \quad (1.4)$$

Die c_2, c_1, c_0 sind Kosinus der Winkel zwischen Fortpflanzungsrichtung der Welle und der Schichtnormalen; c_0 und c_2 sind als reell vorausgesetzt, c_1 ist dann nach dem Brechungsgesetz im Metall komplex. Es bedeuten μ_k für $k = 0, 1, 2$ die Permeabilitäten und

$$g_k = \frac{n_k}{\mu_k} \cdot c_k \quad (1.5)$$

bei Transversal-E-Wellen, d.h. bei senkrecht auf der Einfallsebene stehender elektrischer Feldstärke, bzw.

$$g_k = \frac{\mu_k}{n_k} c_k \quad (1.6)$$

bei Transversal-H-Wellen, d.h. bei senkrecht auf der Einfallsebene stehender magnetischer Feldstärke.

$$\left.\begin{aligned} \xi &= (\mathfrak{Re}\, g_1 - g_2)^2 + \mathfrak{Im}^2 g_1; & q &= |g_1|^2 \cdot (g_2^2 + g_0^2) - |g_1|^4 - g_2^2 g_0^2 - 4 g_2 g_0 \mathfrak{Im}^2 g_1; \\ \zeta &= (\mathfrak{Re}\, g_1 + g_2)^2 + \mathfrak{Im}^2 g_1; & s &= |g_1|^2 (g_2^2 + g_0^2) - |g_1|^4 - g_2^2 g_0^2 + 4 g_2 g_0 \mathfrak{Im}^2 g_1; \\ \sigma &= (\mathfrak{Re}\, g_1 - g_0)^2 + \mathfrak{Im}^2 g_1; & r &= (g_2 - g_0)(|g_1|^2 + g_2 g_0) \cdot 2 \cdot \mathfrak{Im}\, g_1; \\ \tau &= (\mathfrak{Re}\, g_1 + g_0)^2 + \mathfrak{Im}^2 g_1; & -t &= (g_2 + g_0)(|g_1|^2 - g_2 g_0) \cdot 2 \cdot \mathfrak{Im}\, g_1. \end{aligned}\right\} \quad (1.$$

[6] Verallgemeinerung der MURMANNschen Formeln auf beliebigen schrägen Einfall; ihre Herleitung aus den MAXWELLschen Gleichungen geschieht a.a.O. Siehe auch HACMAN, D.: Z. Physik **114**, 173 (1939).

Speziell für senkrechten Einfall und $\mu_0 = \mu_1 = \mu_2 = 1$ ist einfach z.B. $\Im\mathrm{m}(n_1 c_1) = -k$; $\Re\mathrm{e}(n_1 c_1) = n$; $\xi = (n - n_2)^2 + k^2$, und Potenzreihenentwicklung der transzendenten Funktionen in (1.1) bis (1.3) liefert[7,8] dann

$$J_r = \frac{(n_0 - n_2 + \gamma n k)^2 + M}{(n_0 + n_2 + \gamma n k)^2 + M}, \tag{1.8}$$

$$J_d = \frac{4 n_2 n_0}{(n_0 + n_2 + \gamma n k)^2 + M}, \tag{1.9}$$

$$J_r' = \frac{(n_0 - n_2 - \gamma n k)^2 + M}{(n_0 + n_2 + \gamma n k)^2 + M} \tag{1.10}$$

mit

$$M = \frac{\gamma^2}{4} \cdot (n^2 - k^2 - n_0^2)(n^2 - k^2 - n_2^2). \tag{1.11}$$

Dritte und höhere Potenzen von γ sind vernachlässigt worden, da nur eine Näherung für extrem dünne Schichten erstrebt wird, deren Dicke sehr klein gegenüber der Wellenlänge ist. Die Gln. (1.8) bis (1.10) enthalten nur zwei Kombinationen der Schichtdaten n, k, d, nämlich ihr Produkt $n \cdot k \cdot d$ und M. Also können auch nur diese beiden Kombinationen, nicht aber alle drei Daten, aus Intensitätsmessungen gewonnen werden — jedenfalls bei so dünnen Schichten, bei denen die Gln. (1.8) bis (1.10) innerhalb der Meßfehlergrenzen (einige Promille der einfallenden Intensität, d.h. etwa 0,003 absolut an J_r, J_d und J_r') mit den strengen Gln. (1.1) bis (1.3) übereinstimmen. Wie gut diese Übereinstimmung bis $2d/\lambda \leqq 0{,}03$, d.h. bei $\lambda = 500\ \mathrm{m}\mu$ also für $d \leqq 7\ \mathrm{m}\mu$ ist, zeigt das Beispiel der Tabelle 1. Ein Beispiel mit anderen n, k-Werten wurde in Z. Physik **105**, 286 (1937) veröffentlicht; dort herrscht Übereinstimmung ebenfalls unter 7 mμ Schichtdicke, wenn 0,003 heute als Meßfehlergrenze angesehen wird.

Eliminiert man die Kombinationen $\gamma n k$ und M der Unbekannten aus den drei Gln. (1.8) bis (1.10), so erhält man die erste Identität[9]

$$J_r = \frac{1}{n_0} \cdot \{n_2 J_r' + (n_0 - n_2)(1 - J_d)\}, \tag{1.12}$$

der die drei Intensitäten bei dünnen Schichten in weiten Bereichen der eliminierten n, k näherungsweise genügen. Tabelle 2 zeigt die Erfüllung der ersten Identität in dem genannten Zahlenbeispiel[10–14].

[7] Sommer, A.: Diss. Hamburg 1940.

[8] Wolter, H.: Z. Physik **105**, 286 (1937).

[9] Die Erweiterung auf schrägen Einfall für TE-Wellen gibt Gl. (3.10) auf S. 12. Für senkrechten Einfall siehe Wolter, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

[10] Vgl. auch Mayer, H.: Physik dünner Schichten, Bd. 1, S. 216.

[11] Goos, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936); **106**, 606 (1937).

[12] Wolter, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

[13] Malé, D.: C. R. Acad. Sci., Paris **230**, 286, 1349 (1950); **235**, 1630 (1952). — J. Phys. Radium **11**, 332 (1950). — Ann. Phys. **9**, 10 (1954). — Rev. Opt. **34**, 281 (1955).

[14] Fragstein, C. v.: Z. Physik **139**, 163 (1954).

Tabelle 1. *Vergleich der Näherungen* (1.8) *bis* (1.10) *mit den strengen Intensitätsformeln* (1.1) *bis* (1.3). *Läßt man in* (1.8) *bis* (1.10) *die kleine Korrektionsgröße M fort, so erhält man die jeweils an dritter Stelle gegebenen Werte*

$n_0 = 1{,}5$ (Glas); $n_2 = 1{,}0$ (Luft); $n = 2$; $k = 2{,}5$

$2d/\lambda$ $\gamma = 4\pi d/\lambda$	J_r streng J_r nach (1.8) J_r nach (1.8) ohne M	J_d streng J_d nach (1.9) J_d nach (1.9) ohne M	J'_r streng J'_r nach (1.10) J'_r nach (1.10) ohne M
0,001 0,0062832	0,0440916 0,0440916 0,0440926	0,9362985 0,9362985 0,9363198	0,034287 0,034287 0,034265
0,002 0,012566	0,0483136 0,0483144 0,0482300	0,913423 0,913424 0,913505	0,029183 0,029184 0,029098
0,003 0,01885	0,052649 0,052655 0,052470	0,891335 0,891339 0,891513	0,024650 0,024652 0,024462
0,005 0,031416	0,0616339 0,0616382 0,0611543	0,849385 0,849412 0,849849	0,017157 0,017163 0,016656
0,007 0,043982	0,070945 0,070952 0 070056	0,810187 0,810258 0,811040	0,011547 0 011558 0,010604
0,010 0,062832	0,085364 0,085381 0,083699	0,756043 0,756233 0,757624	0,006172 0,006188 0,004361
0,015 0,094248	0,110112 0,110153 0,106851	0,67657 0,67712 0,67657	0,003775 0,003791 0,000094*
0,020 0,12566	0,135145 0,135233 0,130086*	0,60835 0,60948 0,61310*	0,007601 0,007588 0,001682*
0,030 0,18850	0,184265 0,184601 0,175583*	0,49796 0,50076 0,50629*	0,027435 0,027279 0,016523*
0,050 0,31416	0,272604 0,274704 0,258772*	0,34658 0,35429* 0,36207*	0,089631 0,089199 0,069192*

* bedeutet, daß der Fehler der Näherungsformel größer als der zu 0,003 angenommene Meßfehler (d.h. $> 3^0/_{00}$ der einfallenden Intensität) ist.

In den Näherungsgleichungen für die Intensitäten spielt bei sehr dünnen Schichten M nur die Rolle einer Korrekturgröße, wie Tabelle 1 ebenfalls zeigt; auf die Berechnung von M aus den Intensitäten gewinnt daher die Fehlerfortpflanzung sogar bei an sich kleinen Fehlern an der

Tabelle 2. *Nachprüfung der Intensitätsidentitäten* (1.12) *und* (1.13)

$2d/\lambda$	J_r streng	J_r nach erster Identität (1.12)	J_r nach zweiter Identität (1.13)
0,001	0,0440916	0,0440916	0,0440737
0,002	0,0483136	0,0483142	0,0482455
0,003	0,052649	0,052651	0,052508
0,005	0,061634	0,061643	0,061256
0,007	0,070945	0,070969	0,070261
0,010	0,085364	0,085434	0,084129
0,015	0,110112	0,110327	0,107847
0,020	0,135145	0,135618	0,131885*
0,030	0,184265	0,185635	0,179629*
0,050	0,272604	0,277559*	0,269691

* bedeutet Fehler außerhalb der Meßfehlergrenzen, die als $3^0/_{00}$ der einfallenden Intensität angesetzt sind.

Intensität sehr großen Erfolg. Auch diese Aussage läßt sich in die Form einer Identität fassen, die man aus den Gln. (1.8) bis (1.10) durch Vernachlässigung von M und Elimination von $\gamma n k$ zusätzlich zur ersten Identität erhält:

$$J_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d}\right)^2. \tag{1.13}$$

Tabelle 2 zeigt näherungsweise Übereinstimmung der rechten Seite von (1.13) mit dem streng berechneten J_r.

Aus Intensitätsmessungen bei senkrechtem Einfall kann man daher bei allerdünnsten Schichten einigermaßen genau nur das Produkt $d \cdot n \cdot k$ der drei Unbekannten entnehmen.

Etwas weiter kommt man, wenn man zu den Intensitätsmessungen auch Phasenmessungen hinzunimmt[15, 16], also aus der Kombination die komplexen Durchlässigkeitskoeffizienten $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{r}'$ aus Messungen entnimmt. Aber auch hier gelten komplexe Identitäten, deren Nachprüfung den Hauptgegenstand dieser Arbeit bildet.

2. Die allgemeine komplexe Identität für dünnste Schichten

Fällt auf die Schicht ① aus dem Medium ② (s. Fig. 1!) eine elektromagnetische Welle, deren zur Einfallsebene transversale Feldstärke*

$$\mathfrak{A}_2 = \mathfrak{A}_2^0 \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{n_2}{c}(x \sin \varphi_2 - z \cos \varphi_2)\right)} \tag{2.1}$$

* Hier wurden die gleichen Bezeichnungen wie im Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 461 ff. benutzt. Dort wurden auch die Beweise für die Gln. (2.3), (2.7) und (2.8) aufgenommen. Für TE-Wellen (Transversal-E-Wellen) ist die elektrische, für TH-Wellen die magnetische Feldstärke transversal zur Einfallsebene.

[15] Fleischmann, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951).

[16] Schopper, H.: Z. Physik **129**, 285; **130**, 304 (1951); **131**, 225 (1952).

ist, so tritt in das Medium ⓪ eine durchgegangene Welle ein, deren entsprechende zur Einfallsebene senkrechte Feldstärke*

$$\mathfrak{A}_0 = \mathfrak{A}_0^\circ \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{n_0}{c}(x \sin \varphi_0 - z \cos \varphi_0)\right)} \tag{2.2}$$

aus der einfallenden berechnet werden kann, da nach den elektromagnetischen Grenzbedingungen folgt

$$\frac{\mathfrak{A}_0^\circ}{\mathfrak{A}_2^\circ} = \mathfrak{d}^\circ = \frac{4 g_2 g_1 \cdot e^{\varrho_1 d}}{(g_2 + g_1)(g_1 + g_0)\, e^{\varrho_1 d} + (g_2 - g_1)(g_1 - g_0)\, e^{-\varrho_1 d}}. \tag{2.3}$$

Darin bedeutet ϱ_k die Abkürzung

$$\varrho_k = i \cdot \frac{2\pi}{\lambda} n_k c_k. \tag{2.4}$$

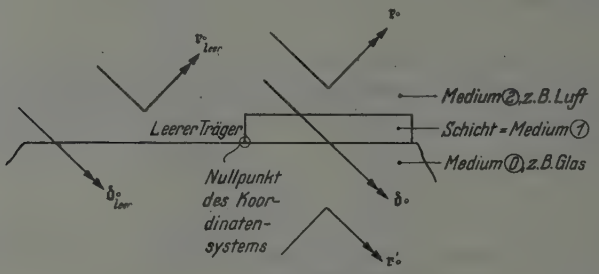


Fig. 1. Zu den Bezeichnungen

g_k hat, je nachdem, ob die elektrische oder die magnetische Feldstärke transversal zur Einfallsebene liegt, die unterschiedliche Bedeutung nach Gl. (1.5) bzw. (1.6). Natürlich hängen $\mathfrak{A}_0^\circ$ und $\mathfrak{A}_2^\circ$ und damit $\mathfrak{d}^\circ$ davon ab, wo der Nullpunkt des Koordinatensystems liegt, das in Gl. (2.2) vorausgesetzt wird. In Formel (2.3) wurde er auf der Grenze Unterlage—Schicht angenommen. Das ist zweckmäßig, da man dann für die leere, d.h. von der Schicht befreite Unterlage die FRESNELsche Durchlässigkeit in der bekannten Form

$$\mathfrak{d}_{\text{leer}}^\circ = \frac{2 g_2}{g_2 + g_0} \tag{2.5}$$

schreiben darf. Mit ihr vergleicht man in der Praxis bei Phasenmessungen, da alle Phaseneinflüsse der Schicht relativ zum Einfluß des leeren Trägers gemessen werden, also z.B. aus Interferenzversuchen unmittelbar der Winkel der Phasendifferenz $\alpha_d = \arc \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}_{\text{leer}}^\circ}$ entnommen wird.

Die zur Einfallsebene transversale Feldstärke

$$\mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R}_2^\circ \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{n_2}{c}(x \sin \varphi_2 + z \cos \varphi_2)\right)} \tag{2.6}$$

* Siehe Fußnote auf S. 5.

der reflektierten Welle erhält man aus der als bekannt geltenden einfallenden Welle (2.1) nach den elektromagnetischen Grenzbedingungen durch

$$\mathfrak{r}^\circ = \frac{\mathfrak{R}_2^\circ}{\mathfrak{A}_2^\circ} = \frac{(g_2-g_1)(g_1+g_0)\,e^{\varrho_1 d}+(g_2+g_1)(g_1-g_0)\,e^{-\varrho_1 d}}{(g_2+g_1)(g_1+g_0)\,e^{\varrho_1 d}+(g_2-g_1)(g_1-g_0)\,e^{-\varrho_1 d}}\,e^{2\varrho_2 d}. \quad (2.7)$$

Fällt das Licht von der Unterlage, dem Medium ⓪ ein, so ist die zur Einfallsebene transversale Feldstärke durch

$$\mathfrak{r}'^\circ = \frac{(g_0-g_1)(g_1+g_2)\,e^{\varrho_1 d}+(g_0+g_1)(g_1-g_2)\,e^{-\varrho_1 d}}{(g_2+g_1)(g_1+g_0)\,e^{\varrho_1 d}+(g_2-g_1)(g_1-g_0)\cdot e^{-\varrho_1 d}} \quad (2.8)$$

zu erhalten. Die entsprechenden komplexen Feldstärkenquotienten bei leerem Schichtträger sind

$$\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}} = \frac{g_2-g_0}{g_2+g_0}; \quad \mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}} = \frac{g_0-g_2}{g_0+g_2}, \quad (2.9)$$

da auch bei (2.7) und (2.8) der Nullpunkt des Koordinatensystems an der Grenze Träger—Schicht angesetzt war.

Entwickelt man für dünnste Schichten die e-Funktionen in den Gln. (2.3), (2.7) und (2.8) in Potenzreihen nach d und vernachlässigt Glieder zweiten und höheren Grades in d, so folgt

$$1-\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}} = i\cdot\frac{\gamma}{2}\cdot\left(\mathfrak{n}_1 c_1\cdot\frac{g_2g_0+g_1^2}{g_1(g_2+g_0)}-\mathfrak{n}_1 c_1\frac{g_2g_0-g_1^2}{g_1(g_2-g_0)}-2n_2c_2\right), \quad (2.10)$$

$$1-\frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}} = i\,\frac{\gamma}{2}\left(\mathfrak{n}_1 c_1\frac{g_2g_0+g_1^2}{g_1(g_2+g_0)}+\mathfrak{n}_1 c_1\frac{g_2g_0-g_1^2}{g_1(g_2-g_0)}\right), \quad (2.11)$$

$$1-\frac{\mathfrak{d}_0}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}} = i\,\frac{\gamma}{2}\left(\mathfrak{n}_1 c_1\frac{g_2g_0+g_1^2}{g_1(g_2+g_0)}-n_2c_2\right). \quad (2.12)$$

Die linken Seiten sind aus Intensitäts- und Phasenvergleich der an der Schicht reflektierten Welle zu der am leeren Träger reflektierten Welle, bzw. durch Vergleich der von der Schicht durchgelassenen Welle zu der vom leeren Träger durchgelassenen Welle bekannt. Die Unbekannten γ, n, k kommen rechts in drei Kombinationen

$$u = i\,\frac{\gamma}{2}\,\mathfrak{n}_1 c_1\frac{g_2g_0+g_1^2}{g_1(g_2+g_0)}; \quad v = i\,\frac{\gamma}{2}\,\mathfrak{n}_1 c_1\frac{g_2g_0-g_1^2}{g_1(g_2-g_0)}; \quad w = i\,\frac{\gamma}{2}\,n_2c_2 \quad (2.13)$$

vor; doch ist die Auflösung nach diesen nicht möglich, da die Hauptdeterminante des in u, v, w linearen Gleichungssystems

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.14)$$

ist. Die darin sich ausdrückende lineare Abhängigkeit hat zur Folge, daß u, v, w eliminiert werden können und dann noch eine die Unbekannten nicht mehr enthaltende Gleichung zwischen den linken Seiten von (2.10) bis (2.12) besteht:

$$\left(1 - \frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right) + \left(1 - \frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}}\right) = 2 \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right) \tag{2.15}$$

oder

$$\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}} + \frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}} = 2 \cdot \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}, \tag{2.15a}$$

d.h.

$$\mathfrak{r}_0 - \mathfrak{r}'_0 = \mathfrak{d}^\circ \left(1 - \frac{g_0}{g_2}\right). \tag{2.15b}$$

Diese Gleichung nennen wir „die allgemeine komplexe Identität", da sie sowohl für TE-Wellen als auch für TH-Wellen gilt.

Speziell für TE-Wellen ist $g_1 = \mathfrak{n}_1 c_1$, wenn $\mu_1 = 1$ ist, wie wir jetzt annehmen wollen, und die Ausdrücke für u und v vereinfachen sich so, daß (2.10) bis (2.12) die einfache Form annehmen

$$T_r = \left(1 - \frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right) \cdot \frac{n_2 \cos\varphi_2 - n_0 \cos\varphi_0}{2 n_2 \cos\varphi_2} = \frac{\gamma n k + i \frac{\gamma}{2}(n^2 - k^2 - n_2^2)}{n_2 \cos\varphi_2 + n_0 \cos\varphi_0}, \tag{2.16}$$

$$T'_r = \left(1 - \frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}}\right) \cdot \frac{n_0 \cos\varphi_0 - n_2 \cos\varphi_2}{2 n_0 \cos\varphi_0} = -\frac{\gamma n k + i \frac{\gamma}{2}(n^2 - k^2 - n_2^2)}{n_2 \cos\varphi_2 + n_0 \cos\varphi_0}, \tag{2.17}$$

$$T_d = \left(1 - \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right) = \frac{\gamma n k + i \frac{\gamma}{2}(n^2 - k^2 - n_2^2)}{n_0 \cos\varphi_2 + n_0 \cos\varphi_0}. \tag{2.18}$$

Verwendet man zur Messung also ausschließlich TE-Wellen, beschränkt man sich also insbesondere z.B. auf senkrechten Einfall allein, so lassen alle Amplituden- und Phasenmessungen bei dünnsten Schichten höchstens die beiden Unbekanntenkombinationen

$$\gamma n k, \quad \gamma (n^2 - k^2 - n_2^2) \tag{2.19}$$

mit einiger Genauigkeit messen. Nennen wir die linken Seiten der Gln. (2.16) bis (2.18) T_r, T'_r, T_d, so gelten also die beiden komplexen Identitäten

$$T_r = T'_r = T_d \quad \text{für TE-Wellen,} \tag{2.20}$$

anders geschrieben bei Berücksichtigung der Gln. (2.5) und (2.9)

$$\mathfrak{r}^\circ = \mathfrak{d}^\circ - 1 \tag{2.20a}$$

bzw.

$$\mathfrak{r}'^\circ = \mathfrak{d}^\circ \cdot \frac{g_0}{g_2} - 1. \tag{2.20b}$$

Diese beiden Identitäten bedeuten aber nur eine von (2.15) linear unabhängige Gleichung, da (2.15) auch aus (2.20) folgt.

Zur Nachprüfung wurden die komplexen Zahlen T_r, T_r' und T_d in dem schon in Ziff. 1 betrachten Zahlenbeispiel streng aus den Gln. (2.3), (2.5), (2.7), (2.8) und (2.9) berechnet und in Fig. 2 eingetragen.

Für $2d/\lambda \leqq 0{,}003$ fielen die Punkte T_r, T_r', T_d jeweils so nahe zusammen, daß sie bei dem Maßstab der Fig. 2 nicht getrennt gezeichnet werden konnten. Aber natürlich kann nicht dieser Maßstab sondern nur die Meßfehlerauswirkung das Maß für die Erfüllung der Identitäten (2.20) abgeben. Deshalb wurden die Fehlerrechtecke, die durch Phasenfehler von $\pm 0{,}01$ Radien (d.h. $\pm 0{,}57°$) und Intensitätsmeßfehler $\pm 0{,}005$ (d.h. $5\,{}^0/_{00}$ der einfallenden Intensität) bedingt sind, mit eingetragen. Flächen, in denen sich alle drei Fehlerrechtecke von T_r, T_d und T_r' überlappten, wurden schwarz angelegt. Für $2d/\lambda \leqq 0{,}015$ gibt es solche Überlappungen, d.h. die beiden komplexen Identitäten (2.19), das sind vier reelle Gleichungen, sind innerhalb der Meßfehlergrenzen erfüllt; also gibt die Messung der sechs Größen (drei Intensitätsverhältnisse und drei Phasendifferenzen) doch nur zwei voneinander unabhängige Stücke. Aus ihnen lassen sich dort also nur zwei Unbekanntenkombinationen genau berechnen. Es sind nach den Gln. (2.16) bis (2.18) die Kombinationen (2.19). Inwieweit jene Näherungsgleichungen dafür zweckmäßig sind, wird in Ziff. 9 diskutiert.

Die Fehlerrechtecke ergeben sich durch folgende Fehlerfortpflanzungsrechnung. Bezeichnet man

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{arc}\frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}} &= \alpha_d, \\ \operatorname{arc}\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}} &= \alpha_r, \\ \operatorname{arc}\frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}} &= \alpha_r, \end{aligned}\right\} \tag{2.21}$$

so ist nach Gl. (2.16)

$$T_r = \frac{g_2 - g_0}{2g_2}\left(1 - \frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right) = \frac{g_2 - g_0}{2g_2}\left(1 - \left|\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right| \cdot e^{i\alpha_r}\right), \tag{2.22}$$

$$-\frac{\partial T_r}{\partial |\mathfrak{r}^\circ|} = \frac{g_2 - g_0}{2g_2} \cdot \frac{e^{i\alpha_r}}{|\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}|}, \tag{2.23}$$

$$-\frac{\partial T_r}{\partial \alpha_r} = \frac{g_2 - g_0}{2g_2} \cdot \left|\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right| \cdot e^{i\alpha_r} \cdot i, \tag{2.24}$$

$$\Delta T_r \approx \frac{g_2 + g_0}{2g_2} \cdot e^{i\alpha_r}\left\{\pm \Delta\sqrt{J_r} \pm i\sqrt{J_r} \cdot \Delta\alpha_r\right\}, \tag{2.25}$$

$$\Delta T_r \approx \frac{g_2 + g_0}{2g_2} \cdot e^{i\alpha_r}\left\{\pm \frac{\Delta J_r}{2\sqrt{J_r}} \pm i\sqrt{J_r} \cdot \Delta\alpha_r\right\}. \tag{2.26}$$

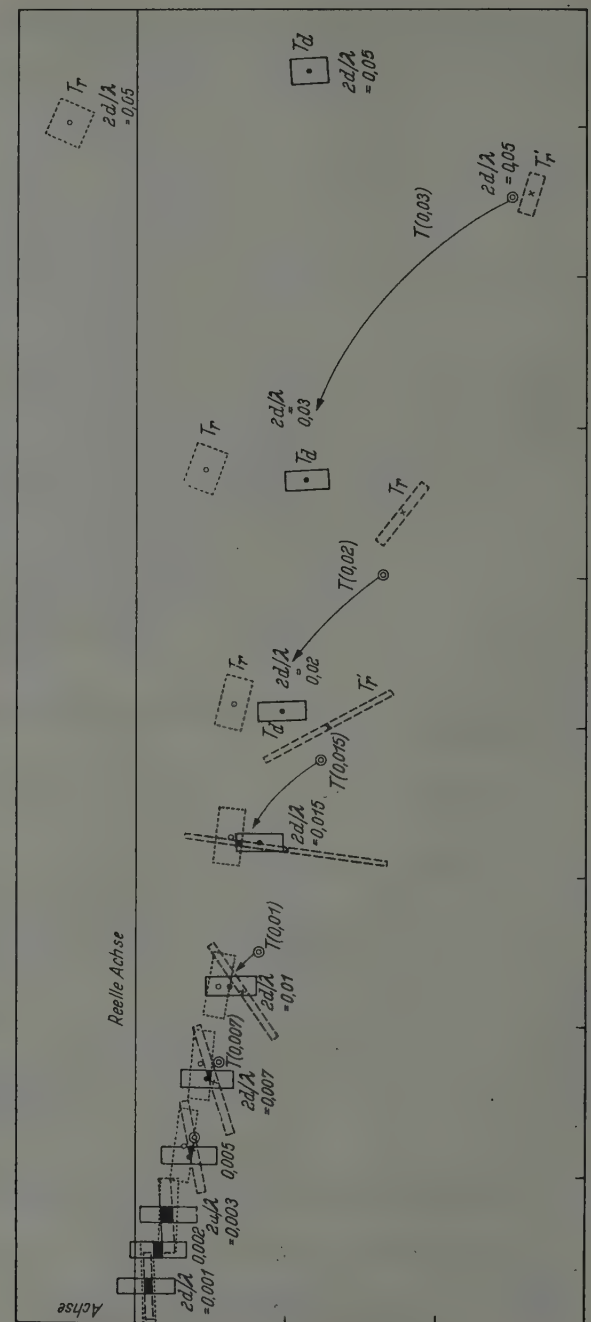


Fig. 2. Zur Nachprüfung der komplexen Idenitäten für TE-Wellen. In der Gaussschen Zahlenebene sind die streng berechneten komplexen Zahlen T_r, T_a, T_r' mit ihren Fehlerrechtecken eingezeichnet. Diese zeigen, wie sich die Meßfehler an Intensitäten (0,005) und Phasen (0,01) auswirken würden, wenn man T_r, T_a und T_r' aus den Messungen berechnete. Wo sich alle drei Fehlerrechtecke der T_r, T_a, T_r' überdecken (schwarz angelegte Flächenstücke), gelten die beiden komplexen Identitäten innerhalb der Meßfehlergrenzen. Für $2d/\lambda = 0{,}002$ wurden die beiden Fehlerrechtecke für T_r und T_r' nicht gezeichnet, da sie die Übersicht gestört hätten; sie liegen analog wie bei $2d/\lambda = 0{,}001$. Die Doppelkreise geben die Werte T, d. h. die rechte Seite der Gln. (2.16) bis (2.18). Vergl. Ziff. 9

Entsprechend folgt, da sich T_r und T_r' nur durch Vertauschen der Indizes 0 und 2 unterscheiden:

$$\Delta T_r' = \frac{g_0 + g_2}{2g_0} \cdot e^{i\alpha_r'} \cdot \left\{ \pm \frac{\Delta J_r'}{2\sqrt{J_r'}} \pm i\sqrt{J_r'} \cdot \Delta\alpha_r' \right\} \tag{2.27}$$

bei

$$T_r' = \frac{g_0 - g_2}{2g_2} \cdot \left(1 - \left| \frac{\mathfrak{r}_0'}{\mathfrak{r}_{0\,\text{leer}}'} \right| \cdot e^{i\alpha_r'} \right). \tag{2.28}$$

Für T_d, die linke Seite von Gl. (2.18), ergibt sich bei TE-Wellen

$$T_d = 1 - \frac{\mathfrak{d}^0}{\mathfrak{d}^0_{\text{leer}}} = 1 - \left| \frac{\mathfrak{d}^0}{\mathfrak{d}^0_{\text{leer}}} \right| \cdot e^{i\alpha_d}, \tag{2.29}$$

$$-\frac{\partial T_d}{\partial |\mathfrak{d}^0|} = \frac{e^{i\alpha_d}}{|\mathfrak{d}^0_{\text{leer}}|}; \tag{2.30}$$

$$-\frac{\partial T_d}{\partial \alpha_d} = i \cdot \left| \frac{\mathfrak{d}^0}{\mathfrak{d}^0_{\text{leer}}} \right| \cdot e^{i\alpha_d}, \tag{2.31}$$

$$\Delta T_d = \frac{g_0 + g_2}{2g_2} \cdot e^{i\alpha_d} \{ \pm \Delta |\mathfrak{d}^0| \pm i |\mathfrak{d}^0| \cdot \Delta\alpha_d \}, \tag{2.32}$$

$$\Delta T_d = \frac{g_0 + g_2}{2g_2} \cdot e^{i\alpha_d} \left\{ \pm \Delta \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} J_d \pm i \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} J_d \cdot \Delta\alpha_d \right\}, \tag{2.33}$$

$$\Delta T_d = \frac{g_0 + g_2}{2g_2} \cdot \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} \cdot e^{i\alpha_d} \left\{ \pm \frac{\Delta J_d}{2\sqrt{J_d}} \pm i\sqrt{J_d} \cdot \Delta\alpha_d \right\}. \tag{2.34}$$

Die Faktoren $e^{i\alpha_r}$, $e^{i\alpha_r'}$ und $e^{i\alpha_d}$ bewirken, daß die Fehlerrechtecke in der Fig. 2 nicht achsenparallel liegen.

3. Reelle Identitäten als Teilaussagen der beiden komplexen Identitäten für TE-Wellen

a) Die verallgemeinerte Intensitätsidentität für TE-Wellen beliebigen Einfallswinkels. Die beiden komplexen Identitäten für TE-Wellen (2.20) sind vier reellen Gleichungen zwischen den sechs reellen Größen J_d, J_r, J_r', α_d, α_r, α_r' äquivalent. Nach Elimination je dreier Größen muß also eine weitere Gleichung für die restlichen drei Größen resultieren. Zum Beispiel kann man die Phasen auf folgendem Wege eliminieren. Nach den Gln. (2.16), (2.17), (2.18) und (2.20) ist

$$g_0 + g_2 - 2g_2 \cdot \frac{\mathfrak{d}^0}{\mathfrak{d}^0_{\text{leer}}} = (g_0 - g_2) \frac{\mathfrak{r}^0}{\mathfrak{r}^0_{\text{leer}}}, \tag{3.1}$$

$$g_0 + g_2 - 2g_0 \cdot \frac{\mathfrak{d}^0}{\mathfrak{d}^0_{\text{leer}}} = (g_2 - g_0) \frac{\mathfrak{r}_0'}{\mathfrak{r}_{0\,\text{leer}}'}. \tag{3.2}$$

Bildet man die Norm, so folgt

$$(g_0+g_2)^2+4g_2^2\left|\frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2-4g_2(g_0+g_2)\cos\alpha_d=(g_0-g_2)^2\cdot\left|\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2, \tag{3.3}$$

$$(g_0+g_2)^2+4g_0^2\cdot\left|\frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2 \quad 4g_0(g_0+g_2)\cos\alpha_d=(g_2-g_0)^2\cdot\left|\frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}}\right|^2. \tag{3.4}$$

Elimination von $\cos\alpha_d$ gibt

$$(g_0+g_2)^2-4g_2g_0\left|\frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2=g_0(g_0-g_2)\left|\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2+g_2(g_0-g_2)\left|\frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}}\right|^2. \tag{3.5}$$

Nun ist

$$\left|\frac{\mathfrak{r}^\circ}{\mathfrak{r}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2=\frac{J_r}{J_{r\,\text{leer}}}=J_r\cdot\left(\frac{g_0+g_2}{g_0-g_2}\right)^2, \tag{3.6}$$

$$\left|\frac{\mathfrak{r}'^\circ}{\mathfrak{r}'^\circ_{\text{leer}}}\right|^2=\frac{J'_r}{J'_{r\,\text{leer}}}=J'_r\cdot\left(\frac{g_0+g_2}{g_0-g_2}\right)^2. \tag{3.7}$$

Für TE-Wellen ist ferner:

$$\left|\frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right|^2=J_d\cdot\frac{n_2}{n_0}\cdot\frac{(g_0+g_2)^2}{4g_2^2}\,; \tag{3.8}$$

also folgt aus (3.5)

$$g_0-g_2+J_d\cdot\frac{n_2}{n_0}\cdot\frac{g_0}{g_2}(g_2-g_0)=g_0\cdot J_r-g_2J'_r, \tag{3.9}$$

d.h.

$$J_r=\frac{1}{g_0}\cdot\left\{g_2J'_r+(g_0-g_2)\left(1-J_d\frac{\cos\varphi_2}{\cos\varphi_0}\right)\right\}. \tag{3.10}$$

Das ist die erste Intensitätsidentität (1.12) in der verallgemeinerten Form für TE-Wellen beliebigen Einfallswinkels φ_2. Sie läßt sich auch in der Form schreiben

$$g_0J_r-g_0+g_0\cdot J_d\frac{\cos\varphi_0}{\cos\varphi_2}=g_2J'_r-g_2+g_2J_d\frac{\cos\varphi_0}{\cos\varphi_2}, \tag{3.11}$$

d.h.

$$\frac{n_0\cdot\cos\varphi_0}{n_2\cdot\cos\varphi_2}=\frac{1-J'_r-J_d\cdot\dfrac{\cos\varphi_0}{\cos\varphi_2}}{1-J_r-J_d\cdot\dfrac{\cos\varphi_0}{\cos\varphi_2}}. \tag{3.12}$$

Die Intensität ist als Leistung je cm³ Bündelquerschnitt definiert mit einer zur Fortpflanzungsrichtung der Welle senkrecht stehenden Querschnittsfläche (Fig. 3). Bei der Brechung, die bei Übergang vom Medium ② schließlich in das Medium ⓪ resultiert, transformiert sich ein Bündelquerschnitt mit dem Faktor $\frac{\cos\varphi_0}{\cos\varphi_2}$ in das Medium ⓪. Nennen

wir die Breite des Bündels (senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 3) b und seine Durchtrittslänge durch die Schicht a, so sind die Intensitäten nach Fig. 3

$$I_0 = \frac{\text{Gesamtleistung im Bündel in } ⓪}{b \cdot a \cdot \cos \varphi_0}, \tag{3.13}$$

$$I_2 = \frac{\text{Gesamtleistung im Bündel in } ②}{b \cdot a \cdot \cos \varphi_2}, \tag{3.14}$$

$$J_d = \frac{I_0}{I_2} = \frac{\text{Gesamtleistung im Bündel in } ⓪}{\text{Gesamtleistung im Bündel in } ②} \cdot \frac{\cos \varphi_2}{\cos \varphi_0}. \tag{3.15}$$

Die in den Gln. (3.10) bis (3.12) und (1.2) auftretende Größe

$$J_d \cdot \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi_2}$$

ist also der unmittelbar zu messende Quotient beider Bündelleistungen, wenn bei den beiden Leistungsmessungen stets eine feste Blende in demselben Medium (z.B. im Medium ② wie in Fig. 3 gezeichnet) maßgebende Bündelbegrenzung ist.

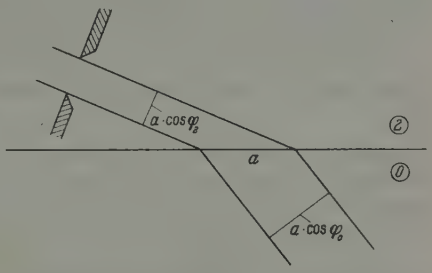


Fig. 3. Zur Transformation eines Bündelquerschnitts

b) Die verallgemeinerte Phasenidentität für TE-Wellen beliebigen Einfallswinkels. Die beiden komplexen Identitäten (2.20a) und (2.20b) schreiben sich mit den Bezeichnungen

$$\mathfrak{d}^\circ = |\mathfrak{d}| \cdot e^{i\vartheta_d}; \qquad \mathfrak{r}^\circ = |\mathfrak{r}| \cdot e^{i\vartheta_r}; \qquad \mathfrak{r}'^\circ = |\mathfrak{r}'| \cdot e^{i\vartheta'_r} \tag{3.16}$$

wie folgt

$$|\mathfrak{r}| \cdot e^{i\vartheta_r} = -1 + |\mathfrak{d}| \cdot \cos \vartheta_d + i\,|\mathfrak{d}| \cdot \sin \vartheta_d, \tag{3.17}$$

$$|\mathfrak{r}'| \cdot e^{i\vartheta'_r} = -1 + |\mathfrak{d}| \cdot \frac{g_0}{g_2} \cdot \cos \vartheta_d + i \cdot |\mathfrak{d}| \cdot \frac{g_0}{g_2} \cdot \sin \vartheta_d. \tag{3.18}$$

$|\mathfrak{r}|$, $|\mathfrak{r}'|$, $|\mathfrak{d}|$ kann man eliminieren:

$$\operatorname{cotan} \vartheta_r = -\frac{1}{|\mathfrak{d}| \cdot \sin \vartheta_d} + \operatorname{cotan} \vartheta_d, \tag{3.19}$$

$$\operatorname{cotan} \vartheta'_r = -\frac{1}{|\mathfrak{d}| \cdot \frac{g_0}{g_2} \sin \vartheta_d} + \operatorname{cotan} \vartheta_d, \tag{3.20}$$

$$\frac{\operatorname{cotan} \vartheta_r - \operatorname{cotan} \vartheta_d}{\operatorname{cotan} \vartheta'_r - \operatorname{cotan} \vartheta_d} = \frac{g_0}{g_2}, \tag{3.21}$$

$$g_2(\operatorname{cotan} \vartheta_r - \operatorname{cotan} \vartheta_d) = g_0(\operatorname{cotan} \vartheta'_r - \operatorname{cotan} \vartheta_d), \tag{3.22}$$

$$(g_0 - g_2) \cdot \operatorname{cotan} \vartheta_d = g_0 \cdot \operatorname{cotan} \vartheta'_r - g_2 \cdot \operatorname{cotan} \vartheta_r, \tag{3.23}$$

$$\operatorname{cotan} \vartheta_d = \frac{g_0}{g_0 - g_2} \operatorname{cotan} \vartheta'_r - \frac{g_2}{g_0 - g_2} \operatorname{cotan} \vartheta_r{}^{17}. \tag{3.24}$$

[17] Für senkrechten Einfall zuerst veröffentlicht von SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 571 (1951), Fußnote 2.

Dieselbe Beziehung gilt, wenn die ϑ_d, ϑ_r, ϑ_r' durch die entsprechenden auf die leere Trägeroberfläche bezogenen Phasendifferenzen α_r, α_r', α_d ersetzt werden; denn nach ihrer Definition (2.5) und (2.9) sind r°_{leer}, r'°_{leer}, $\mathfrak{d}^{\circ}_{\text{leer}}$ reell, d.h. die ϑ-Phasen unterscheiden sich von den α-Phasen um 0° oder um 180°. Beides ist ohne Einfluß auf die Cotangensfunktion in der Phasenidentität (3.21) bzw. (3.24).

Tabelle 3 zeigt die Nachprüfung an dem bereits oben benutzten Beispiel. Die Phasenidentität gilt offenbar wesentlich weniger weit als die erste Intensitätsidentität. Die Gründe für das gute Abschneiden der ersten Intensitätsidentität bei hochabsorbierenden Metallen wurde vom Verfasser in Z. Physik **105**, 269 (1937) begründet.

c) Gemischte Identitäten für TE-Wellen. Aus den komplexen Identitäten folgen Identitäten, die Phasen und Intensitäten gemischt ent-

Tabelle 3. *Vergleich der nach der Phasenidentität* (3.24) *aus strengen Werten* α_r, α_r' *berechneten Phase* α_d *mit dem streng aus Gl.* (2.3) *berechneten* α_d

$2d/\lambda$	α_d streng α_d aus Phasenidentität
0,001	0,0040019 rad 0,0040006 rad
0,002	0,0079216 0,0075195
0,003	0,0117344 0,0116324
0,005	0,0189596 0,0184518
0,007	0,0257607 0,0241153
0,010	0,035203 0,031413
0,015	0,049086 0,037492*
0,02	0,06081 0,036995*
0,03	0,07857 0,023007*
0,05	0,09518 0,01949*

Bei * kommen die Differenzen aus den heute zu 0,01 Radien veranschlagten Meßfehlern der Phasenmessung heraus.

Tabelle 4. *Nachprüfung der gemischten Identitäten* (3.29) *und* (3.30) *an dem Beispiel*

$2d/\lambda$	J_r aus (3.29) J_r streng	J_r' aus (3.30) J_r' streng
0,001	0,044074 0,044091	0,034295 0,034287
0,002	0,048300 0,048314	0,029146 0,029183
0,003	0,052642 0,052649	0,02455 0,02465
0,005	0,06154 0,06163	0,01697 0,01716
0,007	0,07071 0,07094	0,01124 0,01155
0,010	0,08501 0,08536	0,00553 0,00617
0,015	0,10948 0,11011	0,00248 0,00378
0,020	0,13239 0,13515	0,00553 0,00760
0,030	0,18320 0,18426	0,02376* 0,02743
0,050	0,2741 0,2726	0,08438* 0,08963

* bedeutet, daß die Differenz der Näherung vom strengen Wert größer als 0,003 ist.

halten, in mannigfachen Formen. Die Gln. (3.19) und (3.20) waren schon Beispiele hierfür. Da für TE-Wellen

$$|\mathfrak{d}| = \sqrt{\frac{n_2}{n_0}}\, J_d \tag{3.25}$$

ist, so folgt

$$\operatorname{cotan} \vartheta_r = \operatorname{cotan} \vartheta_d - \frac{1}{\sin \vartheta_d} \cdot \sqrt{\frac{n_0}{n_2} \cdot \frac{1}{J_d}}; \tag{3.26}$$

$$\operatorname{cotan} \vartheta_r' = \operatorname{cotan} \vartheta_d - \frac{1}{\sin \vartheta_d} \cdot \frac{g_2}{g_0} \cdot \sqrt{\frac{n_0}{n_2} \cdot \frac{1}{J_d}}. \tag{3.27}$$

Auch die reflektierten Intensitäten lassen sich hiernach aus den reinen Durchgangsmessungen näherungsweise berechnen; denn es ist nach den Gln. (2.20a) und (2.20b)

$$J_r = |\mathfrak{r}_0|^2 = |1 - \mathfrak{d}_0|^2 = 1 + |\mathfrak{d}_0|^2 - 2|\mathfrak{d}_0| \cos \vartheta_d, \tag{3.28}$$

$$J_r = 1 + \frac{n_2}{n_0} J_d - 2 \cdot \sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d} \cdot \cos \vartheta_d \tag{3.29}$$

und

$$J_r' = 1 + \frac{g_0^2}{g_2^2} \cdot \frac{n_2}{n_0} \cdot J_d - 2 \frac{g_0}{g_2} \cdot \sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d} \cdot \cos \vartheta_d. \tag{3.30}$$

Für senkrechten Einfall z.B. ist das

$$J_r' = 1 + \frac{n_0}{n_2} J_d - 2 \cdot \sqrt{\frac{n_0}{n_2} J_d} \cdot \cos \vartheta_d. \tag{3.31}$$

Die Nachprüfung (Tabelle 4) zeigt Gültigkeit in ähnlichen Bereichen wie für die Phasenidentität (Tabelle 3).

Nach (2.20a) und (2.20b) läßt sich die durchgehende Intensität aus reinen Reflexionsmessungen berechnen:

$$|\mathfrak{d}_0|^2 = |1 + \mathfrak{r}_0|^2 \tag{3.32}$$

d.h.

$$\frac{n_2}{n_0} J_d = 1 + J_r + 2\sqrt{J_r} \cdot \cos \vartheta_r{}^{18} \tag{3.33}$$

$$\frac{n_0 \cdot \cos^2 \varphi_0}{n_2 \cdot \cos^2 \varphi_2} J_d = 1 + J_r' + 2\sqrt{J_r'} \cdot \cos \vartheta_r'{}^{18}. \tag{3.34}$$

Alle sechs Größen J_d, J_r, J_r', ϑ_d, ϑ_r, ϑ_r' kann man für TE-Wellen in ähnlicher Weise aus je zweien von ihnen berechnen mit Hilfe der komplexen Identitäten.

Sind z.B. zwei Intensitäten gegeben, so gibt die erste Intensitätsidentität die dritte Intensität. Daraus folgen ϑ_r und ϑ_r' nach den Gln.

[18] Für senkrechten Einfall zuerst veröffentlicht von FRAGSTEIN, C. v.: Z. Physik **139**, 169 (1954).

(3.33) und (3.34) und ϑ_d nach der Phasenidentität. Sind zwei Phasen gemessen, so folgt die dritte Phase aus der Phasenidentität, J_d aus (3.26) oder (3.27), dann J_r und J_r' aus (3.29) bzw. (3.30). Hierauf sind alle solche Fälle zurückführbar, in denen eine Intensität und die zugehörige Phase bekannt sind, da dann die Gln. (3.33) und (3.34) bzw. (3.26) und (3.27) anwendbar sind. Sind dagegen eine Intensität und eine nicht zu ihr gehörige Phase gegeben, so sind z.B. (3.33) und (3.34) aufzulösen zu

$$J_r = \left(\sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d - \sin^2 \vartheta_r} - \cos \vartheta_r \right)^2, \tag{3.35}$$

$$J_r' = \left(\sqrt{\frac{n_0 \cos^2 \varphi_0}{n_2 \cos^2 \varphi_2} J_d - \sin^2 \vartheta_r'} - \cos \vartheta_r' \right)^2. \tag{3.36}$$

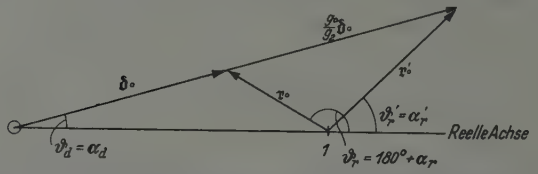


Fig. 4. Geometrische Deutung der komplexen Identitäten für TE-Wellen beliebig schrägen oder senkrechten Einfalls. Die Pfeile $\mathfrak{r}_0$ und $\mathfrak{r}_0'$ beginnen am Punkte 1, die anderen am Nullpunkt der GAUSSschen Zahlenebene

Weitere nützliche gemischte Identitäten, die eine Abkürzung der Rechnung erlauben, entnimmt man am einfachsten der geometrischen Beziehung, die in der GAUSSschen Zahlenebene den komplexen Identitäten (2.20a) und (2.20b) entspricht (Fig. 4). Nach dem Sinussatz ist

$$\sqrt{J_r'} = \frac{\sin \vartheta_d}{\sin (\vartheta_r' - \vartheta_d)} = \frac{\sin \alpha_d}{\sin (\alpha_r' - \alpha_d)}, \tag{3.37}$$

$$\sqrt{J_r} = \frac{\sin \vartheta_d}{\sin (\vartheta_r - \vartheta_d)} = \frac{\sin \alpha_d}{\sin (\alpha_d - \alpha_r)}, \tag{3.38}$$

$$\sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d} = \frac{\sin \vartheta_r}{\sin (\vartheta_r - \vartheta_d)} = \frac{\sin \alpha_r}{\sin (\alpha_d - \alpha_r)}, \tag{3.39}$$

$$\frac{g_0}{g_2} \sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d} = \frac{\sin \vartheta_r'}{\sin (\vartheta_r' - \vartheta_d)} = \frac{\sin \alpha_r'}{\sin (\alpha_r' - \alpha_d)}. \tag{3.40}$$

[19] FRAGSTEIN, C. v.: Z. Physik **139**, 170 (1954) gab ähnliche Gleichungen speziell für senkrechten Einfall; aber statt (3.38) schreibt er

$$\sqrt{J_r} = \frac{\sin \left(\vartheta_d - (n_2 - n_0) \frac{\gamma}{2} \right)}{\sin \left(\vartheta_d - \vartheta_r + (n_2 + n_0) \frac{\gamma}{2} \right)}. \tag{3.38'}$$

Diese Gleichung gilt bis zu dickeren Schichten, als hier diskutiert; sie ist aber keine Identität in unserem Sinne.

Daraus folgen die Identitäten, die zwar vier Größen enthalten, aber für die Rechnung dennoch manchmal nützlich sind:

$$\frac{\sin\vartheta_d}{\sin\vartheta_r'} = \frac{g_2}{g_0}\cdot\sqrt{\frac{n_0}{n_2}\frac{J_r'}{J_d}}\,, \tag{3.41}$$

$$\frac{\sin\vartheta_d}{\sin\vartheta_r} = \sqrt{\frac{n_0}{n_2}\frac{J_r}{J_d}}\,, \tag{3.42}$$

$$g_2\cdot\sqrt{J_r'}\cdot\sin\vartheta_r' = g_0\cdot\sqrt{J_r}\cdot\sin\vartheta_r = g_0\cdot\sin\vartheta_d\cdot\sqrt{J_d\frac{n_2}{n_0}}\,. \tag{3.43}$$

Da alle diese gemischten Identitäten nur Teilaussagen der komplexen Identitäten sind, ist ihre Nachprüfung implizit in Fig. 2 geschehen. Der Begriff „Gültigkeit" in hier zweckmäßiger Ausdeutung ist ohnehin nicht isoliert sondern nur im Zusammenhang mit den Meßfehlerbereichen sinnvoll anwendbar. In der nächsten Ziffer wird das näher betrachtet.

4. v. FRAGSTEINs Vorschlag zur optischen Schichtdickenmessung ohne Kenntnis der optischen Konstanten

Die Gültigkeit der beiden komplexen Identitäten, belegt durch Fig. 2, zeigt die Unmöglichkeit, bei dünnsten Schichten die Schichtdicke ohne Kenntnis der optischen Konstanten aus Intensitätsmessungen und Phasenmessungen an TE-Wellen (insbesondere bei senkrechtem Einfall) zu erschließen.

Dem scheint ein Vorschlag C. v. FRAGSTEINs[20] zu widersprechen, der durch vorsichtigere Näherung, bei der effektiv auch Glieder höherer Ordnung stehenblieben, die Gl. (3.38′) gewann. In ihr ist die Schichtdicke d in $\gamma = 4\pi\, d/\lambda$ ohne n und k unmittelbar enthalten. v. FRAGSTEIN zeigte, daß die Gleichung mit hoher Genauigkeit in dem Bereich der hier interessierenden dünnen Schichten gilt. Er schlug vor, γ aus (3.38′) zu gewinnen. Wie genau das prinzipiell möglich ist, untersuchen wir, indem wir die Fortpflanzung der Meßfehler auf die Größe γ berechnen. Differenzieren der Gl. (3.38′) ergibt

$$\Delta\gamma = \frac{2\cdot\Delta\vartheta_r \oplus 2\cdot\Delta\vartheta_d\cdot\left|\dfrac{\tan\alpha_N}{\tan\alpha_z} - 1\right| \oplus \dfrac{\Delta J_r}{J_r}\cdot\tan\alpha_N}{\left|(n_0+n_2) - (n_0-n_2)\cdot\dfrac{\tan\alpha_N}{\tan\alpha_z}\right|} \tag{4.1}*$$

mit

$$\alpha_N = \vartheta_d - \vartheta_r + (n_0+n_2)\,\frac{\gamma}{2}\,;\quad \alpha_z = \vartheta_d - (n_0-n_2)\,\frac{\gamma}{2}\,.$$

Setzt man $\Delta J_r = \pm 0{,}003$, $\Delta\vartheta_r$ und $\Delta\vartheta_d = \pm 0{,}01$, so erhält man die Werte der Tabelle 5.

* Das Zeichen $\oplus$ bedeutet „quadratische Addition", d.h. $a \oplus b = \sqrt{a^2+b^2}$. Das Zeichen $\oplus$ statt $+$ ist anzuwenden, da die Fehler als zufällige Fehler mit statistischer Verteilung vorausgesetzt sind.

[20] FRAGSTEIN, C. v.: Z. Physik **139**, 173 (1954).

Tabelle 5. *Vergleich der Auswirkung von Meßfehlern an Intensitäten* ($3^0/_{00}$) *und an Phasen* (0,01 *Radien*) *auf die Schichtdicke d und auf die Unbekanntenkombinationen* $d \cdot n \cdot k$ *bzw.* $d \cdot (n^2 - k^2 - 1)$

$2d/\lambda$	$\gamma = 4\pi d/\lambda$	Nach v. FRAGSTEINS Vorschlag aus Intensitäten und Phasen		Aus Intensitätsmessungen		Aus Intenstitätsmessungen nach DAVIDS und SOMRERS Vorschlag	Aus J_d und ϑ_d	A ur
		$\Delta\gamma$	$\frac{\Delta d}{d}$ in %	$\Delta\gamma nk$	$\frac{\Delta d n k}{d n k}$ in %	$\frac{\Delta\{d\sqrt{(n^2-k^2-n_0^2)(n^2-k^2-n_2^2)}\}}{d\cdot\sqrt{(n^2-k^2-n_0^2)(n^2-k^2-n_2^2)}}$ in %	$\frac{\Delta\{d(n^2-k^2-1)\}}{d(n^2-k^2-1)}$ in %	Δ d i
0,001	0,0063	0,95	15000	0,0046	14,6	6600	250	1
0,002	0,0126	0,48	3800	0,0047	7,4	1700	126	
0,003	0,0189	0,33	1800	0,005	5,4	770	85	
0,005	0,0314	0,21	660	0,0054	3,4	291	53	
0,007	0,044	0,15	340	0,0058	2,6	156	39	
0,010	0,063	0,12	190	0,0065	2	81	28	
0,015	0,094	0,086	90	0,0079	1,7	40	20	
0,020	0,126	0,071	57	0,0094	1,5	23	16	
0,03	0,189	0,06	32	0,0132	1,24	14	12	
0,05	0,314	0,077	24	0,0244	1,55	7	10	

γ ist für dünnste Schichten schlecht meßbar, da der Nenner in Gl. (4.1) gegen 0 geht für $d \to 0$; d.h. $\lim_{d=0} \Delta\gamma = \infty$. Dagegen hat $\Delta\gamma\, n\, k$ den endlichen $\lim_{d=0} \Delta\gamma\, n\, k = \sqrt{2}\,\frac{\Delta J}{J d}$, und $\gamma n k$ ist daher auch noch für dünnste Schichten relativ genau meßbar.

Erst für $2d/\lambda \geqq 0{,}02$ (d.h. bei $\lambda = 500\,\mathrm{m}\mu$ für $d \geqq 5\,\mathrm{m}\mu$) beginnt eine Möglichkeit, γ grob zu schätzen. Für dünnere Schichten ist die Auswirkung der Meßfehler auch dafür zu groß. Selbst eine Erhöhung der Meßgenauigkeit um eine Zehnerpotenz würde bei $d \approx 3\,\mathrm{m}\mu$ noch nicht zu einer von n und k unabhängigen Messung der Schichtdicke sondern nur zu einer Schätzung auf $\pm 20\%$ führen.

Man könnte vermuten, daß dieses Dilemma alle Messungen bei so dünnen Schichten betrifft; aber die nächste Ziffer zeigt, daß das Produkt $d \cdot n \cdot k$ mit hoher Genauigkeit meßbar bleibt.

5. Auswirkung der Meßfehler an Intensitäten ($3\,^0/_{00}$) auf die Messung der Unbekanntenkombinationen $d \cdot n \cdot k$ bzw. $d \cdot (n^2 - k^2 - 1)$

Löst man die Gln. (1.8) bis (1.10) nach $\gamma n k$ auf, so erhält man die früher[21] veröffentlichten Gleichungen, von denen hier nur die eine

$$\frac{\gamma n k}{n_2} = \frac{1 - J_r'}{J_d} - 1 \tag{5.1}$$

betrachtet sei. Die Meßfehler an J_r' und J_d, die als 0,003 angesetzt seien, wirken sich auf $\gamma n k$ wie folgt aus:

$$\frac{1}{n_2} \cdot |\Delta\gamma n k| = \frac{|\Delta J_r'|}{J_d} \oplus \frac{1 - J_r'}{J_d} \cdot \frac{|\Delta J_d|}{J_d}. \tag{5.2}$$

[21] WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

Tabelle 5 zeigt, daß diese Fehler äußerst klein sind. Diese Unbekanntenkombination $d \cdot n \cdot k$ ist also noch bei allerdünnsten Schichten genau meßbar; natürlich gibt es auch hierfür eine Grenze, da die Intensitätsdifferenzen gegenüber der unbeschichteten Unterlage schließlich mit den Meßfehlern vergleichbar werden, wenn $2d/\lambda$ unter 0,0002, d.h. die Schichtdicke unter 0,05 mμ (also zufällig etwa unter eine Atomlage im Mittel) sinkt.

Die Messung der Größe

$$\sqrt{M} = \frac{\gamma}{2} \cdot \sqrt{(n^2 - k^2 - n_0^2)\,(n^2 - k^2 - n_2^2)} \tag{5.3}$$

kann z.B. nach den Gln. (1.9) und (1.10) geschehen, aus denen folgt:

$$4 n_2 n_0 \frac{J_r'}{J_d} = M + (n_0 - n_2 - \gamma n k)^2. \tag{5.4}$$

Die Fehlerfortpflanzung ist durch Differenzieren ersichtlich:

$$\Delta M = 4 n_2 n_0 \left(\frac{\Delta J_r'}{J_d} - \frac{J_r'}{J_d} \cdot \frac{\Delta J_d}{J_d} \right) - \Delta (n_0 - n_2 - \gamma n k)^2. \tag{5.5}$$

In unserem Beispiel ist das näherungsweise

$$\Delta M \approx 4 n_2 n_0 \cdot \frac{\Delta J_r'}{J_d} \approx \frac{0{,}018}{J_d}.$$

Die Tabelle 5 zeigt, daß der relative Fehler der Größe

$$d \cdot \sqrt{(n^2 - k^2 - n_0^2)\,(n^2 - k^2 - n_2^2)}$$

erst für ziemlich dicke Schichten ($2d/\lambda \geqq 0{,}03$, d.h. bei $\lambda = 500\,\mathrm{m}\mu$ für Schichtdicken $d \geqq 7\,\mathrm{m}\mu$) erträglich wird. Das hatte Verfasser früher[22] aus der „zweiten Intensitätsidentität" (1.13) erschlossen, deren nach Tabelle 2 erkennbare Gültigkeit für $2d/\lambda \leqq 0{,}015$ bei dünnsten Schichten die starke Fehlerauswirkung auf die Größe $\sqrt{M}$ nachwies. Die jetzt aus Tabelle 5 ersehbare Fehlerfortpflanzung bestätigt das.

6. Die Fehlerauswirkung bei Messung der Unbekanntenkombination $d \cdot (n^2 - k^2 - 1)$ mit Hilfe von Intensitäten und Phasen

Für TE-Wellen läßt sich $\gamma (n^2 - k^2 - 1)$ aus einer der Gln. (2.16) bis (2.18) gewinnen, z.B. aus

$$\gamma (n^2 - k^2 - n_2^2) = 2 (n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2) \cdot \Im \mathrm{m} \left(1 - \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\mathrm{leer}}} \right), \tag{6.1}$$

$$\gamma (n^2 - k^2 - n_2^2) = 2 (n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2) \left| \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\mathrm{leer}}} \right| \cdot \sin \vartheta_d. \tag{6.2}$$

[22] Wolter, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

Unter Verwendung von Gl. (3.25) folgt

$$\gamma(n^2 - k^2 - n_2^2) = \frac{(g_0 + g_2)^2}{g_2} \cdot \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} J_d \cdot \sin \vartheta_d, \tag{6.3}$$

also für senkrechten Einfall

$$\gamma(n^2 - k^2 - n_2^2) = \frac{(n_0 + n_2)^2}{\sqrt{n_0 n_2}} \cdot \sqrt{J_d} \cdot \sin \vartheta_d. \tag{6.4}$$

Die Fehlerfortpflanzung geschieht nach

$$\Delta\{\gamma(n^2 - k^2 - n_2^2)\} = \frac{(n_0 + n_2)^2}{\sqrt{n_0 n_2}} \left\{\sqrt{J_d} \cdot \cos \vartheta_d \cdot \Delta\vartheta_d \oplus \sin \vartheta_d \cdot \frac{\Delta J_d}{2\sqrt{J_d}}\right\},$$

$$\Delta\{\gamma(n^2 - k^2 - n_2^2)\} = \frac{(n_0 + n_2)^2}{\sqrt{n_0 n_2}} \sqrt{J_d} \sin \vartheta_d \left\{\frac{\Delta\vartheta_d}{\tan \vartheta_d} \oplus \frac{\Delta J_d}{2\sqrt{J_d}}\right\}, \tag{6.5}$$

$$\frac{\Delta\{\gamma(n^2 - k^2 - n_2^2)\}}{\gamma(n^2 - k^2 - n_2^2)} = \frac{\Delta\vartheta_d}{\tan \vartheta_d} \oplus \frac{\Delta J_d}{2\sqrt{J_d}}. \tag{6.6}$$

In unserem Beispiel ist das etwa

$$0{,}01 \operatorname{cotan} \vartheta_d \oplus \frac{0{,}0015}{J_d}. \tag{6.7}$$

Der zweite Summand ist sehr klein gegenüber dem ersten. Die Tabelle 5 zeigt in ihrer vorletzten Spalte diese Fehlerauswirkung. Offenbar hat das Hinzunehmen von absoluten Phasenmessungen das Gebiet, in dem eine Messung und eine Schätzung von $d(n^2 - k^2 - 1)$ möglich sind, merklich nach dünneren Schichten hin erweitert; aber die Genauigkeit bleibt auch hier weit zurück hinter der Genauigkeit, mit der $d \cdot n \cdot k$ gemessen werden kann.

7. Fehler an $d \cdot n \cdot k$ bei Messung mittels Intensität und Phase im Durchgang von TE-Wellen

Aus den Gln. (2.16) bis (2.18) kann $d \cdot n \cdot k$ leicht gewonnen werden, z.B.

$$\gamma n k = (g_0 + g_2) \cdot \mathfrak{Re}\left(1 - \frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right), \tag{7.1}$$

$$\gamma n k = (g_0 + g_2)\left\{1 - \left|\frac{\mathfrak{d}^\circ}{\mathfrak{d}^\circ_{\text{leer}}}\right| \cdot \cos \vartheta_d\right\}, \tag{7.2}$$

$$\gamma n k = \{g_0 + g_2\}\left\{1 - \frac{g_0 + g_2}{2g_2}\sqrt{\frac{n_2}{n_0}} J_d \cdot \cos \vartheta_d\right\}, \tag{7.3}$$

$$\Delta\gamma n k = \frac{(g_0 + g_2)^2}{2g_2}\sqrt{\frac{n_2}{n_0}}\left\{\frac{\Delta J_d}{2\sqrt{J_d}} \cdot \cos \vartheta_d \oplus \sqrt{J_d} \cdot \sin \vartheta_d \cdot \Delta\vartheta_d\right\}, \tag{7.4}$$

$$\Delta\gamma n k = \frac{(g_0 + g_2)^2}{2g_2}\sqrt{\frac{n_2}{n_0} J_d} \cdot \cos \vartheta_d \cdot \left\{\frac{\Delta J_d}{2\sqrt{J_d}} \oplus \Delta\vartheta_d \cdot \tan \vartheta_d\right\}. \tag{7.5}$$

Da $\tan \vartheta_d$ klein ist für dünnste Schichten, ist der zweite Summand vernachlässigbar, in unserem Beispiel, und es wird

$$\Delta \gamma n k \approx \frac{(g_0 + g_2)^2}{4 g_2} \sqrt{\frac{n_2}{n_0}} \cdot \frac{\Delta J_d}{\sqrt{J_d}}. \tag{7.6}$$

Tabelle 5 zeigt in ihrer letzten Spalte diese Fehler relativ. Sie sind bei dünnsten Schichten von derselben Größe wie bei $d \cdot n \cdot k$-Messung aus reinen Intensitätsmessungen. Bei Schichten von 10 mμ Dicke ist die Fehlerauswirkung hier etwas kleiner als bei reinen Intensitätsmessungen. Doch lohnt es sich hierfür nicht, Phasenmessungen den Intensitätsmessungen hinzuzufügen.

8. Grenzen der Schlüsse aus den Identitäten und den Fehlerfortpflanzungsformeln

Die hohen Zahlen für die resultierenden relativen Fehler in Tabelle 5 sind vorsichtig zu deuten. Bei der üblichen und hier auch benutzten Fehlerfortpflanzungsrechnung werden nur erste Differentialquotienten berücksichtigt, und von den TAYLOR-Entwicklungen werden nur lineare Glieder mitgenommen. Das gibt ohne Zweifel eine verbindliche Aussage darüber, ob „starke" oder „schwache" Fehlerfortpflanzung herrscht. Bei schwacher Fehlerfortpflanzung, bei der die linearen Glieder maßgebend sind, gibt das zugleich auch die Fehlerauswirkung quantitativ. Liegt starke Fehlerauswirkung vor, wie hier überall dort, wo andere Kombinationen von n, k und d außer $n \cdot k \cdot d$ berechnet werden, ist die tatsächliche Größe der Fehler im Resultat nur bei Berücksichtigung vieler TAYLOR-Glieder erfaßbar. Dann wird am einfachsten streng gerechnet, wie das zur Zeit von einem Mitarbeiter des Verfassers in Angriff genommen ist.

Die Bedeutung der Identitäten hat noch engere Grenzen. In einem Schichtdickengebiet, in dem eine Identität nicht mehr gilt, kann sie im Einzelfall dennoch zufällig erfüllt scheinen, z.B. bei einer ungleichmäßigen Schicht oder bei grober Fehlmessung, ja schließlich bei fehlerhafter Notierung der Meßdaten. Im Einzelfall können auch die Glieder höherer Ordnung sich bei einer bestimmten Schichtdicke gerade so kompensieren, daß bei dieser einzigen Schichtdicke die Identität erfüllt erscheint. Von einer Erfüllung der Identität im engeren Sinne sollte man daher nur dann sprechen, wenn sie bei Variation z.B. der Schichtdicke oder besser auch der anderen Schichtdaten[23] erhalten bleibt. Es ist daher nicht unwesentlich, daß die Identitäten wenigstens teilweise an verschiedenen Beispielen untersucht worden sind. In diesem Zusammenhang ist es bei den Identitäten wertvoll, daß sie auch unmittelbar an den gemessenen Größen geprüft werden können, wie das bei den Intensitätsidentitäten seit 1933 immer wieder geschehen ist.

[23] Siehe WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

9. Strenge Methode für TE- und TH-Wellen

Nach den Ergebnissen der vorhergehenden Ziffern ist die Messung der Größe $d \cdot n \cdot k$ prinzipiell so genau möglich (d.h., die Meßfehler wirken sich auf $d \cdot n \cdot k$ so wenig aus), daß die Verwendung von Näherungsgleichungen hier einem Verschenken von Genauigkeit gleichkäme.

Die Fig. 2 gibt außer den Punkten T_r, T_d, T_r' in der GAUSSschen Zahlenebene auch die Punkte

$$T = \frac{\gamma n k + i \frac{\gamma}{2}(n^2 - k^2 - n_2^2)}{n_2 \cos \varphi_2 + n_0 \cos \varphi_0},$$

die nach den Gln. (2.16) bis (2.18) mit den Punkten T_r, T_d, T_r' zusammenfallen sollten. Um die für $d \cdot n \cdot k$ erreichbare hohe Genauigkeit auszunutzen, werden vom Verfasser nicht die Näherungsgleichungen benutzt, sondern es wird ein Verfahren bevorzugt, das mit reinen Reflexionsmessungen arbeitet und folgende strengen Gleichungen verwendet:

$$\Re_e\, g_1^2 = \frac{A A' - B B'}{A^2 + B^2}, \tag{9.1}$$

$$\Im m\, g_1^2 = \frac{B A' + A B'}{A^2 + B^2}, \tag{9.2}$$

$$d = \frac{\lambda}{4 \pi i\, n_1 c_1} \cdot \log \frac{(g_1 - g_2)\{g_1(1 + \mathfrak{r}') + g_0(1 - \mathfrak{r}')\}}{(g_1 + g_2)\{g_1(1 + \mathfrak{r}') - g_0(1 - \mathfrak{r}')\}} \tag{9.3}$$

mit den Abkürzungen

$$A = \frac{1}{g_2} |\mathfrak{r}_0| \cdot \sin \psi_r - \frac{1}{g_0} \cdot |\mathfrak{r}_0'| \cdot \sin \vartheta_r', \tag{9.4}$$

$$-A' = g_2 |\mathfrak{r}_0| \cdot \sin \psi_r - g_0 |\mathfrak{r}_0'| \cdot \sin \vartheta_r', \tag{9.5}$$

$$B = \frac{1}{g_2}(1 + |\mathfrak{r}_0| \cos \psi_r) - \frac{1}{g_0} \cdot (1 + |\mathfrak{r}_0'| \cos \vartheta_r'), \tag{9.6}$$

$$B' = g_2(1 - |\mathfrak{r}_0| \cos \psi_r) - g_0(1 - |\mathfrak{r}_0| \cos \vartheta_r')|. \tag{9.7}$$

Diese Gleichungen folgen aus den für TE- und TH-Wellen geltenden strengen Gln. (2.3), (2.7) und (2.8), wenn gesetzt ist

$$\psi_r = \vartheta_r - \gamma n_2 \cos \varphi_2. \tag{9.8}$$

Da γ zunächst unbekannt ist, wird das Korrektionsglied $\gamma \cdot n_2 \cdot \cos \varphi_2$ zunächst als 0 angenommen und könnte dann iterativ nach Berechnung von $\Re e\, g_1^2$ und $\Im m\, g_1^2$ erneut verbessert werden. Um jedoch die Unsicherheit der γ-Bestimmung unschädlich zu machen, wird mit im dünneren Medium fast streifenden Strahlen gearbeitet; dann ist $\cos \varphi_2$ sehr klein, das Korrekturglied in (9.8) verschwindet gegenüber den ohnehin unvermeidlichen Meßfehlern des ϑ_r, und man kann $\psi_r = \vartheta_r$ setzen.

Die Phasenmessungen sind dann sehr genau möglich, ohne daß meist der von FLEISCHMANN und SCHOPPER benutzte Intensitätsausgleich

nötig wäre. Denn bei streifendem Einfall vom dünneren Medium her, bzw. ebenso bei Einfall fast unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion vom dichteren Medium her, sind die am leeren Glas und die an der Schicht reflektierten Wellen nahezu intensitätsgleich, und die Interferenzstreifen werden ohne weiteres scharf. Wenn auch bei TH-Wellen die aus Gl. (9.1) und (9.2) berechneten Werte für $n \cdot k$ und $n^2 - k^2 - 1$ stark streuen, ebenso die d-Werte aus (9.3), so fällt doch das aus verschiedenen Messungen gewonnene Produkt $d \cdot n \cdot k$ sehr genau gleich aus. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorhergehenden Ziffern. Die Berechnung des $d \cdot n \cdot k$ geschieht zweckmäßig indirekt nach (9.1) bis (9.3) auch dann, wenn die Zwischenergebnisse $n \cdot k$, $n^2 - k^2$ und d unbrauchbar sind. $d \cdot n \cdot k$ wird dabei aus den Einzelmessungen berechnet ohne Mittelbildung an den Zwischenergebnissen. Erst nach vollständiger Auswertung werden die $d \cdot n \cdot k$-Werte selbst gemittelt. Dieses und verwandte Verfahren wurden im Handbuch der Physik, Bd. 24 (1956) bereits gestreift. Ein Mitarbeiter des Verfassers wird in Kürze hierzu Näheres veröffentlichen.

10. Bedeutung der TH-Wellen für die Messung von d, n, k an Metallschichten

Die beiden komplexen Identitäten (2.20a) und (2.20b) gelten nur für TE-Wellen. Da für TH-Wellen nur die eine komplexe Identität (2.15b) besteht, sind von den an TH-Wellen gemessenen sechs reellen Größen J_d, J_r, J_r'; ϑ_d, ϑ_r, ϑ_r' noch vier als unabhängig voneinander anzusehen. Aus ihnen können die drei reellen Unbekannten n, k, d unabhängig voneinander bestimmt werden.

Freilich sind alle senkrecht einfallenden Wellen auch TE-Wellen. Deshalb muß man außer diesen noch schräg einfallende TH-Wellen zur Messung heranziehen. Das Auswerteverfahren ist bereits allgemein in Ziff. 9 beschrieben.

Die Meßgenauigkeit, die sich hierbei ergibt, wird nach Veröffentlichung des experimentellen Materials untersucht werden. Denn sie kann diskutiert werden nur zusammen mit der Frage, ob für TH- und TE-Wellen noch gleiche n und k angenommen werden dürfen. Auf diese Frage kann nur das Experiment antworten. Wird sie verneint — das ist wahrscheinlich —, so gibt es dennoch den Weg, n_{TH}, k_{TH} und d aus TH-Wellenmessungen streifenden Einfalls und dann n_{TE}, k_{TE} aus Messungen z.B. bei senkrechtem Einfall oder mit TE-Wellen streifenden Einfalls zu gewinnen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 24—42 (1957)

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

Über die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz polykristalliner Leuchtstoffe bei Anregung mit Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen*

Von

D. Messner

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. Juli 1956)

1. Es wird die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlichtemission polykristalliner Leuchtstoffe bei Anregung mit monoenergetischen Elektronen im Bereich von 5 bis 45 keV untersucht. Die durch eine integrierende Methode gemessene Lichtausbeute der Leuchtstoffe stimmt mit den aus Impulshöhenbestimmungen erhaltenen Werten überein. Anthrazen- und Natriumsalizylat-Leuchtschirme zeigen im ganzen untersuchten Bereich einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Fluoreszenzlichtenergie und Elektronenenergie. Von den untersuchten anorganischen Leuchtstoffen hat nur das RbJ einen energieproportionalen Verlauf der Fluoreszenzlichtemission. Schichten aus ZnS/Ag und $CaWO_4$ ergaben Abweichungen von der Linearität.

2. Die Wellenlängenabhängigkeit der integralen Fluoreszenzlichtemission von Anthrazen, Natriumsalizylat, ZnS/Ag und CaF_2 wird im Röntgengebiet von 0,078 bis 0,4 kX untersucht.

I. Einleitung

In zahlreichen Arbeiten wurde festgestellt, daß die organischen und anorganischen Leuchtstoffe bei der Anregung mit Elektronenstrahlen im niederenergetischen Bereich eine verschiedenartige Abhängigkeit ihrer Lichtemission von der Energie aufweisen. Während die ersteren unterhalb etwa 100 keV im allgemeinen keine lineare Beziehung zwischen Lichtausbeute und Energie zeigten, wurde bei den anorganischen Substanzen, besonders bei den Alkalihalogeniden, ein im ganzen Energiebereich proportionaler Zusammenhang gefunden [*30*], [*21*].

Die Untersuchung dieses Problems ist eng verknüpft mit der Frage, ob es möglich ist, eine Strahlungsreaktion in Festkörpern zu Dosismessungen an Stelle der üblichen Gas- und Luftionisationskammern zu verwenden. Ein solches Verfahren wäre von Bedeutung für die Schaffung einer universellen, alle ionisierenden Strahlen umfassenden Dosiseinheit [*18*].

* Von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der T. H. Stuttgart genehmigte Doktordissertation von D. Messner.

II. Experimentelle Grundlagen

1. Beschreibung der Meßmethoden

Die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von Leuchtstoffen kann nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmt werden. Bei der integralen Methode wird die gesamte während der Anregungsdauer vom Kristall emittierte Fluoreszenzlichtenergie gemessen. Das zweite Verfahren beruht auf der viel verwendeten Zählung der Impulse. Diese liefert nach Berücksichtigung des Amplitudenspektrums eine der Fluoreszenzintensität proportionale Größe. In beiden Fällen wird die vom Leuchtstoff emittierte Lichtenergie mit Hilfe eines Photomultiplier in elektrische Energie umgewandelt.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde das Hauptgewicht auf die integrierenden Messungen gelegt, die im Zusammenhang mit Fragen der Dosismessung von Interesse waren. Bestimmungen der Impulshöhenverteilung dienten dazu, um Anschlußwerte an die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse zu erhalten.

a) Integrationsmethode. Die integrale Fluoreszenzlichtenergie E, die im Zeitintervall $\Delta t = t_e - t_0$ emittiert wird, läßt sich durch folgende Beziehung darstellen:

$$E \sim \int_{t_0}^{t_e} n \cdot \bar{h}\, dt. \tag{1}$$

Dabei ist n die Zahl der pro Zeiteinheit ausgestrahlten Lichtimpulse und $\bar{h}$ ein mittlerer Energiewert dieser emittierten Impulse.

Die meßtechnische Ausführung der Integration erfolgte durch Aufladen eines Kondensators durch den Multiplierausgangsstrom. Der Leuchtstoff wurde bei jeder Messung so lange angeregt, bis die Spannung des Integrationskondensators einen bestimmten Wert erreicht hatte. Die dazu benötigte Zeit t_1 ist der emittierten Fluoreszenzlichtenergie umgekehrt proportional.

Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ist es erforderlich, den integrierten Multiplierausgangsstrom auf die einfallende Strahlungsenergie zu beziehen. Das Elektronenstrahlenbündel wurde durch einen FARADAY-Käfig aufgefangen und ebenfalls einem Kondensator zugeführt. Dessen Aufladezeit t_2 ist der Stromstärke umgekehrt proportional.

Wird das zwischen Kathode und Anode liegende Beschleunigungspotential mit U bezeichnet, so ergibt sich die Fluoreszenzausbeute zu

$$\eta = \frac{E_{\text{Fluoresz}}}{E_{\text{Elektr}}} = \frac{t_2}{t_1} \frac{1}{U}. \tag{2}$$

Diese Größe wurde als Funktion der Anregungsenergie bestimmt.

Bei der Anregung der Leuchtstoffe mit Röntgenstrahlen trat an Stelle des Faraday-Käfigs eine Luftionisationskammer, die in dem betrachteten Wellenlängenbereich in bezug auf die Röntgeneinheit wellenlängenunabhängig arbeitet. Die Kammer war mit einem Einfadenelektrometer verbunden. Das Gerät wurde in Aufladeschaltung benützt, wobei der Ionisationsstrom durch Abstoppen der Fadenablaufzeit zwischen zwei bestimmten Stellungen ermittelt wurde. Die Ergebnisse stellen Verhältniswerte dar von integriertem Multiplierausgangsstrom zu integriertem Ionisationsstrom.

b) Impulshöhenmessungen. Die integralen Amplitudenverteilungskurven wurden mit Hilfe eines Impulshöhendiskriminators aufgenommen. Durch Differentiation dieser Werte ergaben sich die eigentlichen Impulshöhenspektren. Die den Maxima der Kurven entsprechenden, am häufigsten vorkommenden Amplituden sind der Fluoreszenzintensität proportionale Größen.

2. Versuchsanordnung

Die apparative Anordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Als Elektronenstrahlrohr diente eine Elektronenbeugungsanlage Seemannscher Bauart. Das Rohr war direkt auf die Hochvakuumpumpe montiert. Durch zwei Absaugstutzen, von denen einer dicht vor der Meßkammer einmündete, wurde im ganzen Elektronenstrahlrohr ein gutes Hochvakuum aufrechterhalten. Es betrug im allgemeinen $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Seine Überprüfung erfolgte durch ein Vakuummeter nach Penning.

Der Multiplier* ist in einem Messinggehäuse seitlich am Elektronenstrahlrohr angebracht (s. Fig. 1). Er befindet sich außerhalb des Vakuums. Das vom Leuchtstoff emittierte Fluoreszenzlicht gelangt durch eine Plexiglasscheibe hindurch zur Photokathode. Da die Messungen bei sehr geringen Stromstärken erfolgten, war der Einfluß der entstehenden Röntgenstrahlen gegenüber der Fluoreszenzlichtemission zu vernachlässigen. Es konnte deshalb auch auf eine Bleiglasabdeckung der Photokathode verzichtet werden. Dies war für die Miterfassung des ultravioletten Anteils des Fluoreszenzlichts von Vorteil.

Um eine Steigerung der zum Multiplier gelangenden Lichtintensität zu erreichen, ist in der Meßkammer seitlich ein elliptischer Spiegel angebracht [*10*]. Seine Krümmung ist so gewählt, daß der eine Brennpunkt mit dem Mittelpunkt des Leuchtstoffs und der andere mit der Photokathode zusammenfällt. Dadurch wird eine Fokussierung des zum Spiegel gelangenden Fluoreszenzlichts auf die Photokathode erreicht. Man erhält durch diese Anordnung eine bessere Ausnützung des im Leuchtstoff erzeugten Fluoreszenzlichts. Der aus Messing hergestellte

* Typ Maurer VpG 69.

Spiegel erhielt durch Bedampfen mit Aluminium auch für ultraviolettes Licht ein hohes Reflexionsvermögen. Dies war erforderlich, weil ein Teil der untersuchten Substanzen auch im UV-Bereich Fluoreszenzemission zeigt. Nach BOETTCHER [7] besitzt Aluminium im Gebiet von 250 bis 500 mμ ein Reflexionsvermögen von mehr als 80%.

Dicht vor der Leuchtstoffschicht ist eine Schutzblende angebracht, die sich auf negativem Potential befindet. Dadurch wird eine Rückstreuung der Elektronen weitgehend vermieden. Die Anordnung ist

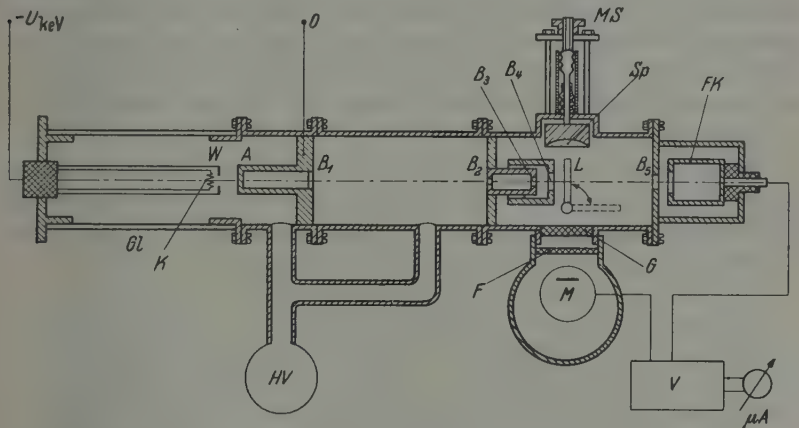


Fig. 1. Elektronenstrahlrohr. *W* WEHNELT-Zylinder; *A* Anode; B_1—B_5 Blenden; *HV* Hochvakuum-Pumpe; *L* Leuchtstoff; *K* Kathode; *Sp* Spiegel; *M* Multiplier; *FK* FARADAY-Käfig; *F* Glasfilter; *V* Röhrenvoltmeter; *MS* Mechanismus zur Spiegeljustierung; *G* Plexiglasscheibe

aus Fig. 1 zu ersehen. Nach Untersuchungen von BOTHE [8] ist die Elektronenrückdiffusion annähernd energieunabhängig. Ihr Einfluß auf die Meßergebnisse ist somit schon aus diesem Grunde gering.

Die Spannungsmessung am Integrationskondensator erfolgte nach Verstärkung über einen Gleichstromverstärker, der als Röhrenvoltmeter arbeitete. Eine direkte Anzeige ohne Verstärkung hätte zu große Integrationszeiten ergeben.

Bei der integrierenden Messung muß vermieden werden, daß ein Teil der Ladung über irgendwelche Nebenschlüsse abfließen kann. Dies bedingt eine gute Isolation des Eingangskondensators und einen hohen Eingangswiderstand des Verstärkers. Die erste Forderung wurde durch Verwendung hochisolierter Polystyrolkondensatoren * erfüllt. Ihr Widerstandswert betrug etwa $5 \cdot 10^{12}\,\Omega$.

Die Erfüllung der zweiten Forderung nach einem Röhrenvoltmeter von hohem Eingangswiderstand war durch Verwendung eines einstufigen, gegengekoppelten Verstärkers gewährleistet. Der Verstärker-

* Herrn Dr. HASENMAIER (Siemens & Halske, Heidenheim) danke ich für die Lieferung dieser Kondensatoren.

ausgangsstrom wurde mit einemhochempfindlichen Lichtmarkengalvanometer (Höchstempfindlichkeit 1 μA Endausschlag) gemessen. Die Verstärkung betrug je nach dem Grad der Gegenkopplung $V = 10^3$ bis 10^4.

Der Einbau des Verstärkers in die Meßanordnung brachte zwei wesentliche Vorteile mit sich. Das Verhältnis von Multiplierstrom bei Belichtung zu Dunkelstrom, dessen Größe die Empfindlichkeitsgrenze des Geräts festlegt, ist von der Gesamtspannung am Multiplier und von der Temperatur abhängig. Bei zu hoher Gesamtspannung sinkt das Verhältnis ab. Der Verstärker ermöglichte es, bei der Vervielfacherspannung zu arbeiten, die das günstigste Verhältnis von Gesamtstrom zu Dunkelstrom ergab. Außerdem wird dadurch der Multiplierausgangsstrom so niedrig gehalten, daß der Einfluß der Ermüdungserscheinungen noch sehr gering war.

Der Faraday-Käfig bildete den Abschluß des Elektronenstrahlrohrs. Um eine Rückstreuung der Elektronen zu verhindern, wurde dem Käfig eine Schutzblende vorgeschaltet, die sich gegenüber der Auffängerelektrode auf negativem Potential befand.

Die gesamte apparative Anordnung war so gewählt, daß die Messung von Lichtemission und Elektronenstromstärke unmittelbar hintereinander ausgeführt werden konnte. Ein Drehmechanismus ermöglichte das Herausschwenken des Leuchtschirms aus dem Strahlengang.

Zur Messung der Impulshöhenverteilungskurven des Fluoreszenzlichts wurde der Ausgang des Photomultiplier einer Kombination aus Vorverstärker, Linearverstärker* und Impulshöhendiskriminator** zugeführt. Die Registrierung der Impulse erfolgte durch ein elektronisches Zählgerät***.

Die Multiplieranordnung der Integrationsmethode ist für die Impulshöhenmessungen ungeeignet. Um die Impulshöhenverteilungskurven richtig auflösen zu können, ist eine möglichst vollständige Erfassung des emittierten Fluoreszenzlichts erforderlich. Dies läßt sich durch guten optischen Kontakt von Leuchtstoff und Photokathode erreichen. Aus diesem Grunde wurde zur Impulshöhenmessung ein Multiplier mit Frontkathode† verwendet, der direkt in der Strahlrichtung an Stelle des Faradaykäfigs außerhalb des Vakuums angebracht war.

Bei der Anregung mit Röntgenstrahlen waren Multiplier und Leuchtstoff in einem lichtdicht abgeschlossenen Gehäuse untergebracht. Eine 5 mm starke Bleiblechumhüllung schützte den Multiplier gegen Streustrahlung. Das Photokathodeneintrittsfenster wurde mit einem 1 cm

* Breitbandverstärker Typ EKCO 1049 B, linearer Verstärkungsbereich von 500 Hz bis 2,8 MHz.

** Typ Tracerlab SC 43.

*** Tracerlab SC-18 A.

† EMI 6094, 11-stufiger Photomultiplier.

starken Bleiglas (Bleiwert 2,5 mm) abgedeckt. Das Röntgenstrahlenbündel wurde durch eine Vorblende eingegrenzt, die direkt am Röhrenfenster angebracht war.

Die zur Messung des Luftionisationsstroms verwendete flache Ionisationskammer* war direkt auf ein Wulfsches Einfadenelektrometer aufgesetzt. Es wurde mit einer Elektrodenspannung von 500 V gearbeitet.

Ionisationskammer und Multiplier wurden hintereinander angeordnet, so daß beide gleichzeitig der Röntgenstrahlung ausgesetzt waren.

Als Strahlenquelle diente eine 250 keV-Einsatzröhre, die von einer Seifert-300 keV-Isolux-Grobstrukturanlage betrieben wurde. Der mit dieser Apparatur erfaßte Wellenlängenbereich erstreckte sich von 0,4 bis 0,078 kX. Die Homogenisierung der Strahlung erfolgte durch Al- und Cu-Filter verschiedener Dicke, sowie durch Sn-Filter im kurzwelligsten Bereich. Der Einfluß der Zinneigenstrahlung wurde durch Abdecken der Sn-Filter mit Cu beseitigt. Die Cu-Eigenstrahlung wurde durch vorgelegte Al-Filter absorbiert.

III. Leuchtsubstanzen

Die Fluoreszenzstoffe wurden in Form polykristalliner Leuchtschirme auf ihre Energieabhängigkeit untersucht. Als Träger der Schichten dienten im Falle der Elektronenstrahlenanregung runde Aluminiumscheiben, auf die die Substanzen einseitig aufgetragen wurden. Durch die Befestigung im Innern des Elektronenstrahlrohres waren diese Scheiben gleichzeitig geerdet, um eine Ableitung der elektrischen Ladungen zu ermöglichen. Eine gleichmäßige Belegung der Leuchtschirme konnte durch Sedimentation oder durch Bedampfen erreicht werden. Die Schichtdicken wurden durch Wägung bestimmt. Zur Messung des an der Rückseite des Phosphors austretenden Fluoreszenzlichts wurden die Leuchtstoffe auf dünne, planparallele Glasplättchen aufgetragen.

Bei der Röntgenstrahlenanregung wurden als Träger für die polykristallinen Substanzen dünne Metallringe verwendet, die mit Zellophan bespannt waren [*10*]. Infolge ihrer chemischen Zusammensetzung besitzen die verwendeten Folien eine luftäquivalente Elektronenemission. Der dadurch bedingte Energiebeitrag beeinflußte deshalb die Fluoreszenzmessungen nicht.

IV. Meßergebnisse

1. Veränderung der Leuchtstoffe bei Bestrahlung

Die Leuchtstoffe erfahren teilweise bei der Daueranregung mit hochenergetischen Strahlen Veränderungen ihrer Fluoreszenzeigenschaften.

* Ionognomkammer der Physikalisch-Technischen Werkstätten, Freiburg.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden Bestimmungen der Lichtausbeuten als Funktion der Bestrahlungszeit durchgeführt.

Die Phosphore wurden längere Zeit — bis zu 2 Std — mit Kathodenstrahlen konstanter Stromstärke und Energie angeregt. Durch Messung der Fluoreszenzintensität in kurzen zeitlichen Abständen wurde festgestellt, ob die Lichtemission konstant blieb.

Die Zinksulfid- und Kalziumwolframat-Leuchtschirme zeigten dabei keine Abnahme der Lichtausbeute. Erst bei Steigerung der Bestrahlungszeit auf ungefähr 8 Std und Erhöhung der Kathodenstrahlstärke auf Werte >1 mA trat bei den ZnS/Ag-Schichten eine Verringerung der Lichtemission in geringem Maße auf. Sie war mit einer leichten Gelbfärbung des Leuchtstoffs verbunden.

Die organischen Substanzen verhielten sich grundsätzlich anders. Sie zeigten bereits bei niederen Anregungsintensitäten (1 bis 10 μA) starke Zerstörungserscheinungen, die sich in einer raschen Abnahme der Fluoreszenzemission und einer Verfärbung der Leuchtstoffschicht äußerten. Bei einer polykristallinen Anthrazenschicht war die Lichtausbeute nach einer Bestrahlungsdauer von 5 min (Stromstärke 6 μA) bereits auf 6% des Anfangswertes abgesunken. Durch Verringerung der Kathodenstrahlstärke auf kleine Werte (etwa 0,1 μA) konnte eine Fluoreszenzabnahme weitgehend vermieden werden.

Die Braunverfärbung der organischen Leuchtstoffe während der Bestrahlung wird auch von Birks [*3*] erwähnt, der Anthrazeneinkristalle mit Elektronen- und α-Strahlen erregte. Nach Untersuchungen von Krenz [*24*] soll es sich dabei weniger um eine Molekülzerstörung handeln, als vielmehr um Vorgänge, die zur Bildung neuer Verbindungen, insbesondere des Dianthrazens, führen. Dies wird aus dem Vergleich der Absorptionsspektren geschlossen. Die starke Verfärbung des Leuchtstoffs läßt aber auch die Möglichkeit einer Zersetzung der Anthrazenmoleküle zu, bei der Kohlenstoff freigesetzt wird.

Ein weiterer Versuch bestand darin, dem Anthrazenleuchtschirm einmal durch Röntgenquanten und einmal durch monoenergetische Elektronen Strahlendosen vergleichbarer Größe zu verabreichen*. Dabei zeigte sich im ersteren Falle eine viel schwächere Verfärbung der Leuchtsubstanz. Dieses Ergebnis läßt sich durch eine Betrachtung über die Raumladungen deuten. Bei der Anregung mit Kathodenstrahlen entstehen am Ende der Elektronenreichweiten starke Raumladungen. Die dadurch bedingten Potentialdifferenzen gegenüber der Umgebung

* Im Falle der Elektronenanregung berechnet sich die abgegebene Energie aus Beschleunigungsspannung, Stromstärke und Bestrahlungszeit. Die durch Röntgenstrahlen verabreichte Dosis 1 r entspricht einer Energieabgabe von 84 erg/g in einem luftäquivalenten Material. Durch Umrechnung lassen sich beide Anregungsarten miteinander vergleichen.

können zu Überschlägen im Kristallinnern und damit zu einer Zerstörung der Leuchtsubstanz führen. Bei der Röntgenstrahlenanregung dagegen wird das gesamte Kristallvolumen gleichmäßig mit Sekundärelektronen erfüllt. Es treten deshalb von Ort zu Ort keine oder nur sehr geringe Potentialdifferenzen auf. Eine Zerstörung durch Überschläge ist deshalb hier nicht in dem Maße möglich.

Die durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Veränderungen der Leuchtstoffe waren während einer Meßreihe vernachlässigbar gering. In dem oben genannten Versuch zeigte Anthrazen z.B. erst nach 7stündiger Bestrahlungsdauer* eine leichte Gelbfärbung.

Die im folgenden beschriebenen Fluoreszenzausbeutemessungen bei Elektronenstrahlenanregung wurden mit den kleinst möglichen Kathodenstrahlintensitäten ausgeführt, bei denen noch keine merkliche Zerstörung der Kristalle auftrat.

2. Integrale Fluoreszenzausbeute der Leuchtstoffe bei Anregung mit monoenergetischen Elektronen

a) Untersuchung organischer Leuchtstoffe. Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute wurden die Verhältniswerte $\eta = E_{\text{Fluoresz.}}/E_{\text{Elektr.}}$ [s. Gl. (2)] als Funktion der Anregungsenergie gemessen. Es wurde dabei derjenige Anteil des Fluoreszenzlichts erfaßt, der aus der Vorderseite des Leuchtstoffs (Seite der Elektronenbestrahlung) austrat. Dieses Licht durchdringt eine Leuchtstoffschicht, deren Dicke maximal gleich der Elektronenreichweite ist. Je höher die Energie der anregenden Elektronen wird, desto größer ist diese Schichtdicke. Die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute wird nur dann richtig gemessen, wenn in dem untersuchten Energiebereich noch keine merkliche Reabsorption des emittierten Fluoreszenzlichts im Leuchtstoff auftritt. Mindestens aber muß der absorbierte Anteil für alle Eindringtiefen in diesem Energiebereich konstant sein.

Untersuchungen mit Röntgenstrahlenanregung ergaben bei polykristallinem Anthrazen Unabhängigkeit der Lichtausbeute von der Schichtdicke bis zu Dicken von 0,3 mm [*10*]. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten KALLMANN und Mitarbeiter [*20*] an anderen organischen Substanzen, wie Naphthalin, Diphenyl und Phenanthren.

In der vorliegenden Arbeit wurden Anregungsenergien bis ungefähr 45 keV verwendet. Dabei betrug die maximale Eindringtiefe der Elektronen in Anthrazen und somit die vom Fluoreszenzlicht zu durchdringende Schichtdicke etwa 30 μ [*17*]. Bei allen Energien befand man sich also noch in dem oben genannten Bereich, in dem kein starker Einfluß der Schichtdicke auf die Lichtausbeute vorhanden ist.

* Siemens-Feinstrukturapparat, 40 keV, 20 mA. Dosisleistung am Röhrenfenster etwa 10000 r/min.

Bezeichnet man als physikalische Ausbeute ($\eta_{\text{phys.}}$) den Bruchteil der absorbierten Elektronenenergie, der in Licht umgesetzt wird und als technische Ausbeute ($\eta_{\text{techn.}}$) den hiervon aus dem Leuchtstoff austretenden, also meßbaren Anteil, so gilt für den untersuchten Energiebereich:

$$\eta_{\text{phys.}} = c \cdot \eta_{\text{techn.}} \cdot \tag{3}$$

Der Faktor c ist für den betreffenden Energiebereich eine Konstante.

Diese Beziehung wurde noch auf andere Weise bestätigt. An einem polykristallinen Anthrazen-Leuchtschirm der Massenbelegung 38,2 mg/cm² (Dicke 0,306 mm) wurde die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzlichtintensität in Aufsicht und Durchsicht gemessen. Im ersteren Falle war das als Leuchtstoffträger dienende planparallele Glasplättchen an der Rückseite abgedeckt. Dadurch konnte das Fluoreszenzlicht nur an der Vorderseite des Leuchtschirms austreten. Bei den Durchsichtmessungen dagegen wurde die rückseitig emittierte Lichtintensität erfaßt, wobei durch geeignete Abschirmung dafür gesorgt war, daß der vorn austretende Fluoreszenzlichtanteil nicht zum Multiplier eintrittsfenster gelangen konnte. In Fig. 2 sind die Aufsichtmessungen mit ⊙ und die Durchsichtmessungen mit × eingezeichnet. Die beiden Meßreihen, die bei 20 keV aneinander angeglichen sind, ergeben den gleichen Verlauf. Dies zeigt, daß bei genügend dünner Leuchtstoffschicht der Einfluß der Schichtdicke auf die Lichtausbeute zu vernachlässigen ist. Andererseits darf die Schichtdicke nicht kleiner sein als die maximale Elektronenreichweite, da sonst die Anregungsenergie nicht mehr vollständig im Leuchtstoff absorbiert wird.

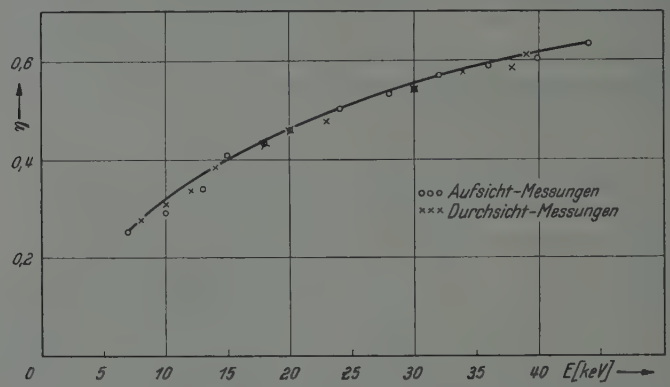


Fig. 2. Energieabhängigkeit der Fluoreszenz von Anthrazen-Leuchtschirmen

Aus dem Verlauf der Kurve ist zu erkennen, daß die Beziehung zwischen Fluoreszenzlichtenergie und Elektronenenergie in dem untersuchten Bereich eine starke Abweichung von der Proportionalität aufweist.

b) Untersuchung anorganischer Leuchtstoffe. Die Lichtdurchlässigkeit der polykristallinen ZnS/Ag- und $CaWO_4$-Leuchtschirme* ist wesentlich geringer als bei Anthrazen. Infolge der größeren Dichte dieser Substanzen ist aber die Eindringtiefe der Elektronen kleiner als bei organischen Phosphoren und damit auch die Dicke der vom Fluoreszenzlicht bei Aufsichtmessungen zu durchdringenden Leuchtstoffschicht. Unter Verwendung der von GLENDENIN [17] angegebenen Elektronenreichweiten ergibt sich für 40 keV-Elektronen eine Eindringtiefe in ZnS/Ag von etwa 7 μ und in $CaWO_4$ von etwa 5 μ. Dies entspricht einer Massenbelegung der Leuchtstoffschichten von ungefähr 3 mg/cm². Nach

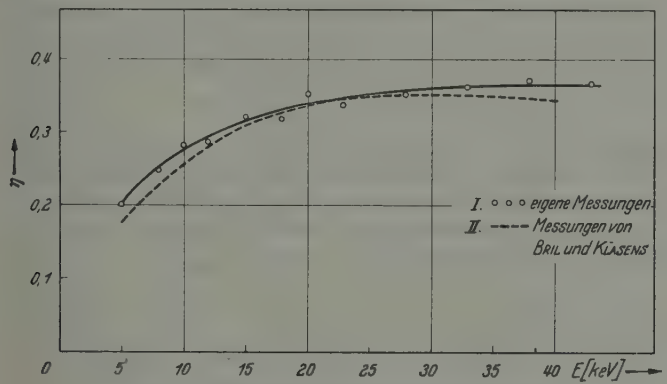


Fig. 3. Energieabhängigkeit eines ZnS/Ag-Leuchtschirms

Untersuchungen von BROSER und KALLMANN [12] ist bei beiden Phosphoren die Lichtemission bis zu Dicken von ungefähr 10 mg/cm² annähernd unabhängig von der Schichtdicke. Für den untersuchten Energiebereich kann deshalb bezüglich der technischen und physikalischen Lichtausbeute eine der Gl. (3) entsprechende Beziehung angenommen werden.

In Fig. 3 ist die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute eines ZnS/Ag-Leuchtschirms dargestellt. Im Bereich unterhalb 25 keV zeigt er ein starkes Abweichen von der Linearität. Oberhalb dieses Wertes ist eine annähernd energieproportionale Lichtemission vorhanden. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf Meßergebnisse von BRIL und KLASENS [11]. Auch diese fanden ein Ansteigen der Szintillationswirksamkeit bei Erhöhung der Spannung bis ungefähr 20 keV. Darüber hinaus trat ein mehr oder weniger konstanter Wert der Fluoreszenzausbeute ein. Das Absinken der Ausbeute bei kleinen Energien wurde auch von LEVERENZ [25] sowie von AREND und IRMLER [2] gemessen.

* Herrn Dr. ZIMMER (Siemens-Reiniger-Werke, Erlangen) danke ich für die Überlassung dieser Substanzen.

Die an $CaWO_4$- und RbJ-Leuchtschirmen gewonnenen Meßergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt. Beide Kurven wurden bei 40 keV auf gleiche Werte normiert. Während das Rubidiumjodid* im ganzen Energiebereich eine konstante Lichtausbeute besitzt, zeigt Kalziumwolframat unterhalb etwa 10 keV ein Absinken derselben. Allerdings ist dieser Effekt geringer als bei Zinksulfid. Das energieproportionale Verhalten des RbJ-Phosphors stimmt mit den Ergebnissen überein, die von zahlreichen Autoren [30], [22] an NaJ(Tl)-Kristallen erhalten wurden. Diese, ebenfalls zur Gruppe der Alkalihalogenide gehörende Substanz

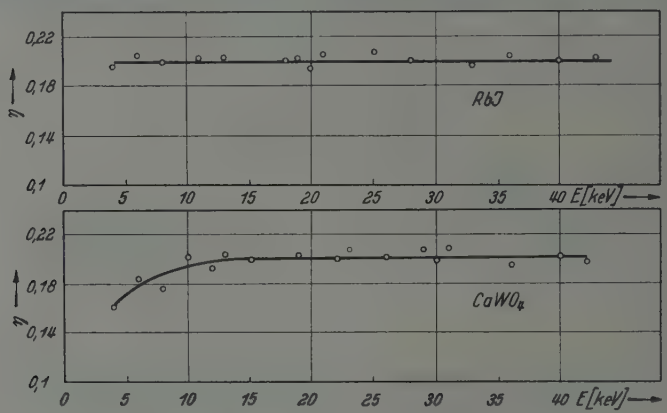


Fig. 4. Energieabhängigkeit von $CaWO_4$- und RbJ-Leuchtschirmen

zeigte bei Elektronenanregung im gesamten Energiebereich von ungefähr 2 MeV bis herab zu 1 keV eine lineare Beziehung zwischen Lichtemission und Energie.

Die an den verschiedenen Leuchtstoffarten gemessenen Werte lassen sich nur hinsichtlich ihrer Energieabhängigkeit miteinander vergleichen, nicht aber in bezug auf die absolute Lichtausbeute der Phosphore. Das Zinksulfid lieferte die stärkste Fluoreszenzlichtemission dieser anorganischen Substanzen. Ihm, sowie dem nur wenig schwächer leuchtenden $CaWO_4$ gegenüber besaß der RbJ-Leuchtschirm eine wesentlich geringere Lichtausbeute. Dieselbe Reihenfolge in der Fluoreszenzlichtstärke wird auch bei Röntgenstrahlenanregung erhalten.

Von verschiedenen Autoren [3], [23] ist darauf hingewiesen worden, daß bei den anorganischen Phosphoren heute eine gut lineare Beziehung zwischen der Energie der einfallenden Strahlen und der Lichtausbeute angenommen werden kann. Das energieproportionale Verhalten der NaJ(Tl)-Kristalle wird dabei als charakteristisch für alle anorganischen

* Herrn Professor Dr. Pick (II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart) bin ich für die Überlassung dieses Phosphors zu Dank verpflichtet.

Substanzen angesehen. Dagegen weisen die organischen festen und flüssigen Leuchtstoffe, deren typischer Vertreter das Anthrazen ist, im allgemeinen keine lineare Beziehung zwischen Energie und Lichtausbeute im niederenergetischen Gebiet auf.

Die Messungen zeigten aber nun, daß kein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Fluoreszenzverhalten der organischen und anorganischen Phosphore besteht. Außer Rubidiumjodid zeigten sämtliche untersuchten anorganischen Leuchtstoffe ebenfalls Abweichungen von der Proportionalität. Bei ZnS/Ag ist dieses Verhalten am ausgeprägtesten, während es bei $CaWO_4$ erst unterhalb von 10 keV merklich auftritt.

Von den untersuchten Substanzen besitzt das als Ionenkristall aufgebaute Rubidiumjodid die relativ größte Leitfähigkeit. Das Zinksulfid, das ein typischer Halbleiter ist, zeigt die geringste Leitfähigkeit. Zwischen beiden liegt das $CaWO_4$. Genau die gleiche Einteilung der drei Leuchtstoffe erhält man, wenn sie nach dem Grad ihres nichtlinearen Fluoreszenzverhaltens im Gebiet kleiner Energien geordnet werden. Das ZnS/Ag zeigt die stärkste, RbJ die geringste Nichtlinearität. Hieraus kann geschlossen werden, daß die in den Leuchtstoffen auftretenden Raumladungen für die Art der Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute mit verantwortlich ist.

Auf der Suche nach einem Leuchtstoff mit linearer Energieabhängigkeit wurden auch an Borsäurephosphoren Integrationsmessungen vorgenommen. Diese Leuchtstoffart war von Interesse, weil es sich dabei um nichtkristalline Substanzen handelt, die durch Einlagerung organischer Moleküle in ein anorganisches Grundmaterial entstehen. Wie Untersuchungen von Tiede [*31*] gezeigt haben, sind die Fluoreszenzeigenschaften dieser Phosphore im wesentlichen identisch mit denen der eingebetteten Moleküle. Allerdings haben letztere — offenbar durch die feine Verteilung in der Borsäure — die Eigenschaft des Nachleuchtens erhalten. Aus diesem Grunde läßt sich keine Bestimmung der Impulshöhenverteilung durchführen, da diese ein rasches Abklingen der Impulse erfordern würde.

Die Lichtausbeute des verwendeten Borsäure-Terephthalsäure-Phosphors war bei Elektronenanregung sehr gering. Nach Untersuchungen von Tiede soll durch Elektronen- und Röntgenstrahlung überhaupt keine Fluoreszenzlichterzeugung möglich sein. Die Messungen zeigten aber, daß eine Lichtemission des Phosphors stattfindet, die allerdings gegenüber der bei UV-Erregung emittierten Intensität um Größenordnungen schwächer ist. Das Verhältnis von Signalstrom zu Dunkelstrom war deshalb gering; es betrug im günstigsten Falle 6,5:1. Dies erklärt die relativ großen Streuungen der Meßwerte, die in Fig. 5 dargestellt sind. Die gute Konstanz des Multiplierdunkelstroms während der Messungen innerhalb von $\pm 1\,\%$ ermöglicht es aber trotzdem, einen Verlauf

der Energieabhängigkeit der Lichtausbeute anzugeben. In Fig. 5 stellt die ausgezogene Kurve das Mittel der einzelnen Meßreihen dar. Man erkennt, daß der Borsäurephosphor gegen kleine Energien hin einen leichten Abfall der Fluoreszenzausbeute zeigt. Die Messung der emit-

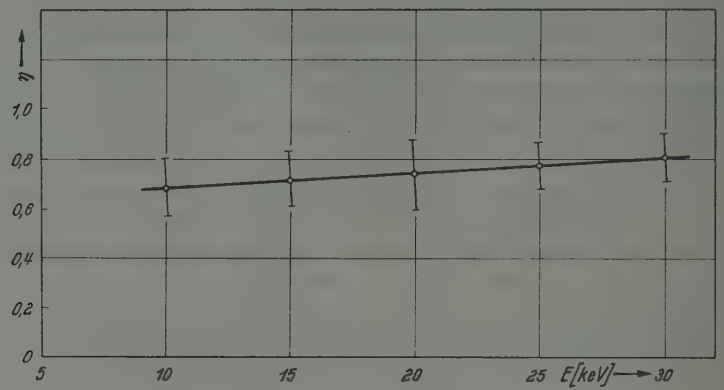


Fig. 5. Energieabhängigkeit eines Borsäure-Terephthalsäure-Phosphors

tierten Lichtintensität wurde jeweils 1,5 min nach Beginn der Anregung durchgeführt. Nach dieser Zeit war das durch die An- und Abklingvorgänge bedingte Fluoreszenzverhalten des Phosphors in einem stationären Zustand.

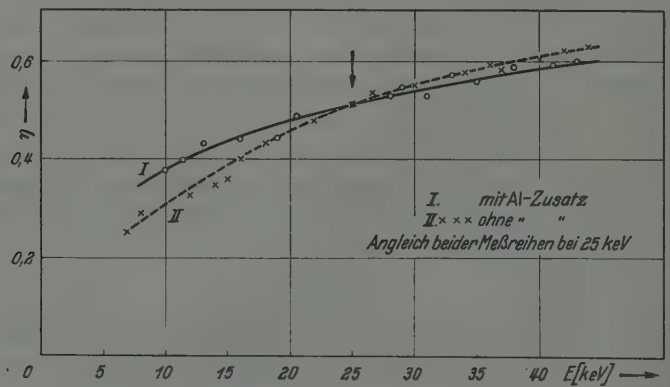


Fig. 6. Energieabhängigkeit von Anthrazen mit und ohne Al-Zusatz

c) Untersuchung organischer Leuchtstoffe mit Aluminiumzusatz. Es lag der Gedanke nahe, den Einfluß der Raumladungen auf das Fluoreszenzverhalten auch bei den organischen Substanzen näher zu untersuchen. Dies geschah durch Messungen an Anthrazen-Leuchtschirmen mit Aluminiumzusatz. In Fig. 6 sind die erzielten Meßwerte eingetragen (Kurve *I*). Die Kurve *II* dieser Figur stellt Messungen dar, die an

Anthrazen ohne Al-Zusatz gewonnen wurden (vgl. Fig. 2). Es ist zu erkennen, daß die Meßreihe *I* im ganzen Energiebereich weniger steil verläuft.

In Fig. 7 werden die Kurven *I* und *II* mit Fluoreszenzausbeutemessungen verglichen, die an aufgedampften, sehr feinkörnigen Präparaten erzielt wurden. Diese Phosphore zeigten von allen untersuchten Anthrazenleuchtschirmen den geringsten Gang in der Energieabhängigkeit der Lichtausbeute.

Von TAYLOR und Mitarbeitern [*30*] sowie von HOPKINS [*21*] wurden umfangreiche Impulshöhenmessungen an Anthrazeneinkristallen durch-

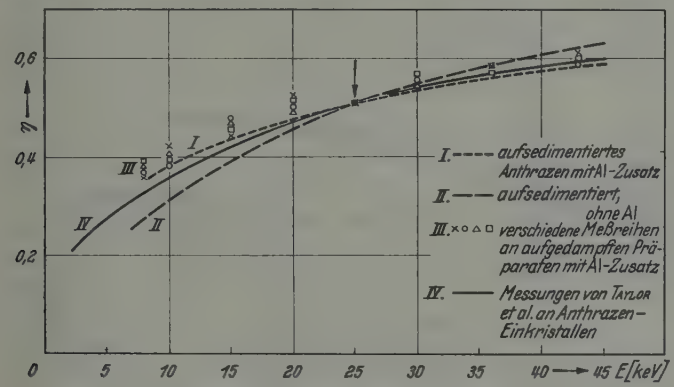


Fig. 7. Energieabhängigkeit verschieden präparierter Anthrazen-Leuchtschirme

geführt. Es wurde dabei unterhalb 125 keV ebenfalls ein Abweichen der Beziehung zwischen Impulshöhe und Elektronenenergie von der Proportionalität festgestellt. Zum Vergleich mit den eigenen Messungen sind die Werte von TAYLOR in Fig. 7 eingezeichnet. Dabei sind die Verhältnisse von Szintillationsamplitude zu Elektronenenergie dargestellt. Sämtliche Kurven sind bei 25 keV aneinander angeglichen.

Als weitere organische Substanz wurde Natriumsalizylat untersucht. Die hieraus hergestellten polykristallinen Leuchtschirme lieferten die in Fig. 8 dargestellten Ergebnisse. Auch hier zeigt sich der Effekt, daß durch einen fein verteilten Aluminiumzusatz und durch Verringerung der Korngröße des Phosphors eine Verminderung des starken Abfalls der Lichtausbeute nach kleinen Energien hin erzielt werden kann. Ganz läßt sich der unlineare Verlauf allerdings auf diese Weise nicht beheben. Die Abweichungen von der Proportionalität sind bei Natriumsalizylat etwas kleiner als bei Anthrazen.

Die Untersuchungen, die an den mit Aluminium durchmischten Leuchtstoffen ausgeführt wurden, geben den Hinweis, daß in den Raumladungen eine der möglichen Ursachen des Fluoreszenzausbeuteabfalls

im niederenergetischen Gebiet zu suchen ist. Da reines Anthrazen ein sehr guter Isolator ist, können die primär eingestrahlten Elektronen innerhalb des Leuchtschirms starke lokale Ladungen bilden. Diese wirken auf die nachkommenden Elektronen störend ein, und zwar um so stärker, je geringer deren Energie ist. Die Anthrazen- und Natriumsalizylat-Leuchtschirme zeigten mit Al-Zusatz eine etwas geringere Abweichung von der linearen Beziehung zwischen Energie und Fluoreszenzausbeute als ohne Aluminium. Der Effekt war bei einem Mischungsverhältnis von etwa 10 Gew.-% Al am deutlichsten. Das Ziel bei der Auf-

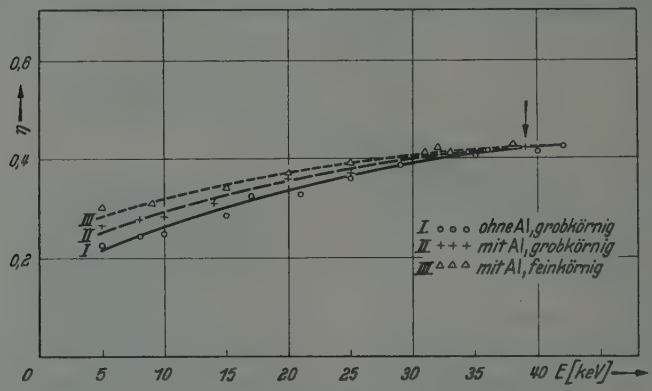


Fig. 8. Energieabhängigkeit von Natriumsalizylat-Leuchtschirmen

dampfung des Anthrazens war, die Korngröße kleiner als die Elektronenreichweite zu machen, da dies für die Ableitung der Ladungen durch die umgebenden Al-Körner am günstigsten ist. Die Messungen an solchen Schichten zeigten in geringem Maße eine weitere Verminderung des starken Abfalls der Fluoreszenzausbeute.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß die Raumladungen an dem nichtlinearen Verhalten der organischen Leuchtstoffe beteiligt sind.

3. Energieabhängigkeit der Impulshöhenverteilung

Impulshöhenmessungen wurden an Anthrazen-Leuchtschirmen durchgeführt, deren Dicke zwischen 0,2 und 0,25 mm lag. Der Einfluß der Reabsorption von Fluoreszenzlicht war nach den oben genannten Untersuchungen noch zu vernachlässigen. Die Anregung erfolgte mit der kleinst möglichen Intensität, um eine Zerstörung der Leuchtsubstanz zu vermeiden.

In Fig. 9 sind die Maximalwerte der Impulshöhenspektren, die den Wendepunkten der integralen Verteilungen entsprechen, als Funktion der Elektronenenergie aufgezeichnet. Aus dem Diagramm ist deutlich

eine nichtlineare Beziehung zwischen Impulshöhe und Energie zu erkennen. In den gleichen Figuren sind zum Vergleich die Ergebnisse von TAYLOR und Mitarbeitern [30], [4] eingetragen, die an Anthrazeneinkristallen gewonnen wurden. Die eigenen Messungen stimmen mit diesen Werten annähernd überein.

Bei kleinen Anregungsenergien verlaufen die integralen Impulshöhenverteilungskurven am steilsten. Die Lage ihres Wendepunktes ist deshalb relativ ungenauer zu ermitteln als bei hohen Energien. Dadurch

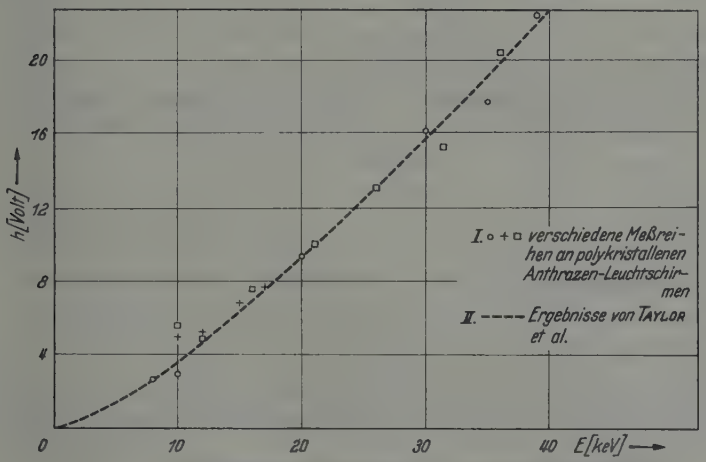


Fig. 9. Energieabhängigkeit der Impulshöhen von Anthrazen-Leuchtschirmen

ist die größere Streuung der Meßwerte im niederenergetischen Gebiet bedingt. Es gelang nicht, differenzierbare integrale Kurven unterhalb 8 keV zu messen.

Impulshöhenmessungen an polykristallinen ZnS/Ag- und $CaWO_4$-Leuchtschirmen führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Diese Substanzen sind infolge ihrer langen Abklingzeit nicht gut für Impulszählungen geeignet. Bei ZnS/Ag ließen sich die integralen Verteilungskurven im Gebiet kleiner Energien nur ungenau bezüglich ihres Wendepunktes auflösen.

4. Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz im Röntgengebiet

An verschiedenen polykristallinen Substanzen wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz bei Anregung mit Röntgenstrahlen bestimmt. Der untersuchte Wellenlängenbereich erstreckte sich von 0,078 bis 0,4 kX. Sämtliche Messungen der integralen Fluoreszenzausbeute wurden bei konstant gehaltener Dosis ausgeführt.

In Fig. 10 sind die an Anthrazen, Natriumsalizylat und ZnS/Ag gewonnenen Meßwerte wiedergegeben. Sämtliche Meßreihen wurden bei

0,32 kX aneinander angeglichen. Der polykristalline Natriumsalizylat-Leuchtschirm verhält sich, von den Meßpunkten im härtesten Gebiet abgesehen, im ganzen untersuchten Bereich annähernd wellenlängenunabhängig. Die Anthrazen- und Zinksulfidschichten zeigen dagegen

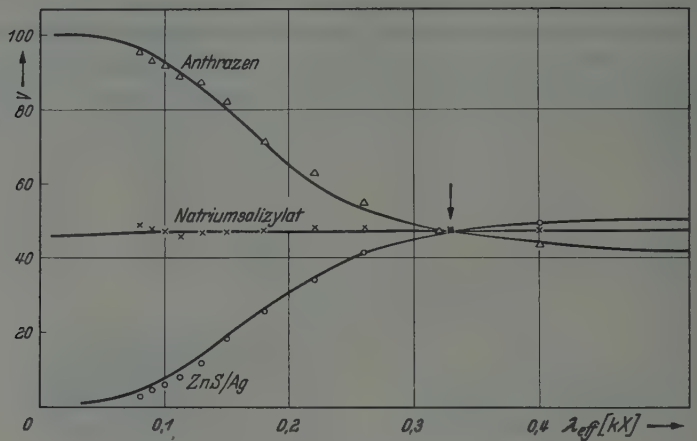


Fig. 10. Wellenlängenabhängigkeit dünner Leuchtstoffschichten

einen starken Gang in ihrer Fluoreszenzemission. Der Einfluß der Leuchtschirmdicke auf die Meßwerte war bei diesen Substanzen noch zu vernachlässigen.

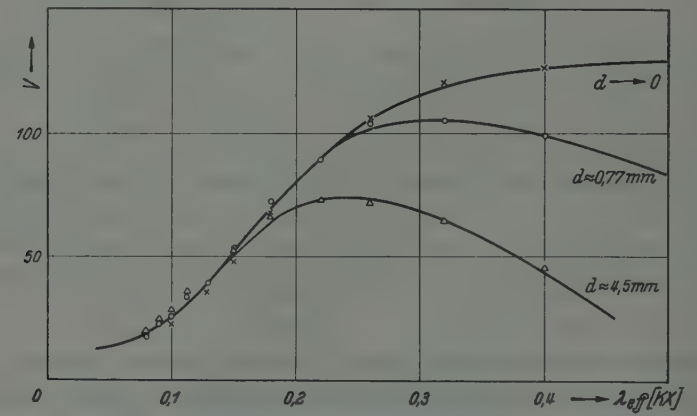


Fig. 11. Wellenlängenabhängigkeit verschieden dicker CaF_2-Schichten

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzlichtemission von der Dicke der Leuchtstoffschicht wurde an polykristallinem Flußspat (CaF_2) untersucht. Es wurden drei Schichten verschiedener Dicke hergestellt, deren Wellenlängenabhängigkeiten in Fig. 11 gezeigt sind. Die sehr dünne

Leuchtstoffschicht weist nach hohen Energien hin einen starken Abfall auf. Im langwelligen Gebiet dagegen nähert sich die Kurve allmählich einem horizontalen Verlauf. Bei einer Schicht von 0,77 mm Dicke macht sich bereits die Schwächung der Röntgenstrahlung im Leuchtstoff bemerkbar. Die Meßwerte durchlaufen ein Maximum und fallen nach größeren Wellenlängen hin wieder langsam ab. Noch stärker macht sich dieser Effekt bei einem 4,5 mm dicken CaF_2-Polykristall bemerkbar. Es ist zu erkennen, daß die Lage und Schärfe des Maximums von der Leuchtschirmdicke abhängt.

Für die Darstellung der Wellenlängenabhängigkeit einer von Röntgenstrahlen in Materie ausgelösten Wirkung hatte sich bei allen seitherigen Untersuchungen die Anwendung eines von Glocker [*19*] aufgestellten Grundgesetzes bewährt. Es besagt, daß unabhängig von der Wellenlänge nur der in kinetische Energie von Photo-, Compton- und Paarbildungselektronen umgesetzte Anteil der Röntgenenergie für die Strahlenwirkung maßgebend ist.

Von Breitling [*10*] wurde die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit auch für die Fluoreszenz organischer Leuchtstoffe nachgewiesen. Aus seinen Untersuchungen folgte, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz eines Leuchtstoffes bekannter chemischer Zusammensetzung berechnet werden kann. Von dieser Möglichkeit wurde deshalb auch für die vorliegenden Messungen Gebrauch gemacht. Es wurden die Verhältnisse des Elektronenumsatzes in den Leuchtstoffen und in Luft für die verschiedenen Wellenlängen berechnet. In den Fig. 10 und 11 sind diese Werte eingetragen. Sie stimmen im ganzen untersuchten Bereich mit den Meßwerten gut überein. Auch der Einfluß der Schichtdicke auf die Fluoreszenzausbeute, wie er an CaF_2-Leuchtschirmen untersucht wurde, ließ sich durch die Anwendung des Wirkungsgesetzes richtig berechnen.

Aus diesen Ergebnissen sowie den umfangreichen Untersuchungen von Breitling [*10*] folgt, daß bei der Anregung der Leuchtsubstanzen mit Röntgenstrahlen stets eine energieproportionale Fluoreszenzlichterzeugung stattfindet. Wäre dies nicht der Fall, so könnte die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz nicht in der oben geschilderten Weise aus dem Elektronenumsatz berechnet werden.

Proportionalität zwischen Röntgenstrahlenenergie und Fluoreszenzausbeute wurde auch von West und Mitarbeitern [*32*] an NaJ(Tl)-Kristallen im Bereich von 2 bis 80 keV gefunden. Johannson [*22*] dehnte diese Untersuchungen ins γ-Gebiet aus und erhielt bis zu 3 MeV eine proportionale Beziehung. Bei den organischen Substanzen wurde von Birks und Brooks [*4*] an Anthrazen von 6 bis 25 keV eine lineare Energieabhängigkeit gemessen. Smeltzer [*28*] erhielt im Bereich von 250 bis 1200 keV bei Naphthalin denselben Befund.

Herrn Professor Dr. phil., Dr. med. h. c. R. Glocker danke ich herzlichst für die vielseitige Unterstützung und sein großes Interesse bei der Durchführung der Arbeit. Außerdem danke ich Herrn Dozent Dr. G. Breitling für viele interessante Diskussionen. Den Herren Werkmeister E. Niebel und E. Haug danke ich herzlich für die vorbildliche Ausführung der mechanischen Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung eines Stipendiums und für die Überlassung von Apparaten zu Dank verpflichtet.

Literatur

[*1*] Allison, S. K., and H. Casson: Phys. Rev. **90**, 880 (1953). — [*2*] Arend, H., u. H. Irmler: Naturwiss. **22**, 577 (1953). — [*3*] Birks, J. B.: Scintillation Counters. London: Pergamon Press 1953. — [*4*] Birks, J. B., and F. D. Brooks: Phys. Rev. **94**, 1800 (1954). — [*5*] Birks, J. B.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 1044, 1294 (1950); **64**, 874 (1951). — Phys. Rev. **86**, 569 (1952). — [*6*] Birks, J. B., and G. T. Wright: Proc. Phys. Soc. Lond. B **67**, 657 (1954). — [*7*] Boettcher, A.: Z. angew. Phys. **11**, 340 (1950). — [*8*] Bothe, W.: Handbuch der Physik, Bd. XXII/2. 1933. — [*9*] Bowen, Th., and F. X. Roser: Phys. Rev. **85**, 992 (1952). — [*10*] Breitling, G.: Z. angew. Phys. **4**, 401 (1952). — [*11*] Bril, A., and H. A. Klasens: Philips Res. Rep. **7**, 401 (1952). — [*12*] Broser, I., u. H. Kallmann: Z. Naturforsch. **2a**, 642 (1947). — [*13*] Butt, D. K.: Physica, Haag **18**, 1142 (1952). — Proc. Roy. Soc. Lond. A **66**, 940 (1953). — [*14*] Curran, S. C.: Luminescence and the Scintillation Counter. London: Butterworth 1953. — [*15*] Fowler, J. M., and C. E. Rose: Phys. Rev. **98**, 996 (1955). — [*16*] Garlick, G. F. J.: Progr. in Nucl. Phys. **1952**. — [*17*] Glendenin, L. E.: Nucleonics **2**, 12 (1948). — [*18*] Glocker, R.: Z. Physik **136**, 367 (1953). — [*19*] Glocker, R.: Z. Physik **136**, 352 (1953). — [*20*] Herforth, L., and H. Kallmann: Ann. Phys. **4**, 231 (1949). — [*21*] Hopkins, J. I.: Rev. Sci. Instrum. **22**, 29 (1951). — [*22*] Jentschke, W. K. u. Mitarb.: Phys. Rev. **83**, 170 (1951). — Johannson, S. A. E.: Nature, Lond. **165**, 396 (1950). — [*23*] Krebs, A.: Ergebn. exakt. Naturw. **27**, 361 (1953). — [*24*] Krenz, F. H.: Siehe J. B. Birks, Scintillation Counters, S. 93. — [*25*] Leverenz, H. W.: An Introduction to Luminescence of Solids. New York: Wiley & Sons 1950. — [*26*] Rall, W., and R. G. Wilkinson: Phys. Rev. **77**, 758 (1950). — [*27*] Reynolds, G. T.: Nucleonics **10**, 46 (1952). — [*28*] Smeltzer, J. C.: Rev. Sci. Instrum. **21**, 669 (1950). — [*29*] Swank, R. K.: Nucleonics **12**, 14 (1954). — [*30*] Taylor, C. J. u. Mitarb.: Phys. Rev. **83**, 170 (1951); **84**, 1034 (1951). — [*31*] Tiede, E.: Chem. Ber. **53b**, 2214 (1920). — Tiede, E., u. A. Ragoss: Chem. Ber. **56**, 655 (1923). — Tiede, E., u. P. Wulff: Chem. Ber. **55**, 588 (1922). — [*32*] West, H. J. u. Mitarb.: Phys. Rev. **81**, 141 (1951). — [*33*] Wright, G. T.: Phys. Rev. **91**, 1282 (1953).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 43—58 (1957)

From the Department of Physics of the University College of Swansea, Great Britain

The formation and rupture of molten metal bridges in electrical contacts

By

F. Llewellyn Jones and R. H. Jones

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 25. August 1956)

The bridge of molten metal which is formed between the electrodes of an electrical contact is of considerable interest from a fundamental physical point of view. It is also of practical importance as the cause of erosion and failure of such contacts, which is due to the transfer of metals from one electrode to the other after repeated operations of the contact. The theory of the formation, development and rupture of contact bridges is discussed, and an experimental study of the properties of bridges between slowly opening contacts is described. Observations have been made on bridges in the ordinary atmosphere and *in vacuo*. The method of producing bridges for visual examination in air and *in vacuo* has been applied to an investigation of bridges of the noble metals, and of the readily oxidizable base metals. The temperature in a bridge can reach very high values, approaching the boiling point of the metal, with a potential difference of only one to two volts between the electrodes. Theoretical predictions of the shape of molten metal bridges as controlled by the temperature distribution and by surface tension and electrodynamic forces are compared with the shapes actually observed. Photographs of bridges showing the agreement between theory and experiment are given. The potential difference between the electrodes when the rupture of the bridge takes place, — the rupture voltage, has been measured for a number of metals: Pt, Pd, Ag, Au, Cu, Fe, Ni, W, Mo and Sn. The results are discussed in relation to theories of the cause and the mode of rupture and to the electrical and thermal properties of metals at high temperatures.

I. Introduction

The phenomena occurring at an electrical contact are of considerable fundamental physical interest. It has become clear that a detailed study of the physical processes involved in the operation of a contact is necessary in order to solve problems which have not yielded to a more empirical approach. The literature is surveyed and the problem assessed by Llewellyn Jones (1953) and by Holm (1946).

The function of an electrical contact is to close a circuit, to allow a current to pass for a specified time and then to open the circuit. These operations may have to be repeated at certain intervals. Over the whole range of contacts, the time factors may vary from microseconds to years, the potential difference across the open contact from a small fraction

of a volt to thousands of volts and the current from microamperes to thousands of amperes. Since contacts are used in such a wide variety of conditions it is useful to classify them as belonging to one of the following three main groups: (a) heavy duty contacts, (b) light duty contacts and (c) so-called electrostatic contacts. Those of the first group are used in power installations; the electrodes are heavy, the currents vary from tens to thousands of amperes and the potential difference across the open contacts from tens to thousands of volts. The contacts used in light engineering and in communication networks fall into the second group, the currents being of the order of amperes. Contacts of this type are used in such devices as telephone relays. The third group contains contacts which are used in electronic circuits and sensitive measuring equipment, where the currents are very small—say of the order of a microampere. This classification corresponds broadly to three different cause of failure, leading to three different fields of investigation. The main trouble in heavy duty contacts is the setting up of power arcs between the electrodes. In light duty contacts an important cause of failure is the disfiguration of the electrodes by the formation and rupture of molten metal bridges between them during the contact operation. The problems that arise in very light duty contacts are concerned with the formation of oxide films and tarnish layers on the electrode surfaces.

In heavy duty contacts the formation of power arcs between the electrodes results in the transfer of metal from one electrode to the other. This can lead to the formation of craters and general disfiguration of the electrode surfaces and the transfer of metal occurring under these conditions is called arc transfer or coarse transfer (grosswanderung) to distinguish it from fine transfer or bridge transfer (feinwanderung) which occurs in light duty contacts. When conditions are such that arcs do not occur, metal transfer may still take place; there is a pip and crater formation due to bridges which can lead to failure of the contact through the mechanical locking of the pip in the crater and the general destruction of the original geometrical configuration of the electrodes. The class of contacts of the kind used in communication engineering is very wide, and the investigation of contact bridges is therefore of importance.

The object of the present paper is to describe experimental observations on bridges formed between contact electrodes and to give a physical description of the formation, stability and rupture of such bridges.

II. The molten metal bridge

a) Bridge formation at an opening contact. When two well-finished metal surfaces are placed one upon the other so as to touch apparently

over a large area, it is well known that they actually touch at a few microscopically small areas. Finely finished metal surfaces exhibit prominent peaks and valleys when the unit of measurement is, say 250° A [See, for instance, REASON, HOPKINS and GARROD (1944)]. If two surfaces are pressed together, they touch at the peaks, plastic deformation of the metal takes place at the small areas of contact thus increasing the actual area of contact until the pressure is reduced to a value which is insufficient to cause further plastic flow. The reverse process takes place when the surfaces are drawn apart and the pressure gradually reduced. If there is a potential difference between the two surfaces electric current will flow one to the other through the small constrictions where actual metallic contact takes place. If the final area of contact is regarded as a circular disc of radius a joining two semi-infinite media of resistivity ϱ the constriction resistance is $\varrho/2a$. The area πa^2 being small, the current density is high enough for the JOULE heating to melt the metal, and a molten metal globule or bridge is formed which thus joins the two metal surfaces or contact electrodes. If the electrodes are now separated further, the length of the molten metal bridge will increase while its shape will be determined by surface tension and electrodynamic forces. At the same time, the resistance of the bridge will increase and so will the maximum temperature. When the bridge finally breaks the temperature of the hottest point may approach the boiling point of the metal. Any asymmetry in the temperature distribution in the bridge or in the way in which each electrode has contributed to the material of the bridge will result in the transfer of metal from one electrode to the other.

Contact bridges have been studied by many observers. Bridges were produced by SUNDORPH (1899, 1903) and photographs published by SZEKELY (1924). Among the papers that deal with their properties are those by BENEDICKS and HARDEN (1932), BETTERIDGE and LAIRD (1938), HULL and BAER (1947), PAETOW (1949) and FAIRWEATHER (1945). The work of HOLM is described in his book (HOLM, 1946). Some investigators have studied metal transfer by measuring the amount of metal transferred in a very large number of operations. From a consideration of the conditions of the initiation of a contact arc, LLEWELLYN JONES (1949) has pointed out that, in studies of bridge formation and rupture, attention must be devoted to circuit parameters, particularly inductance, to ensure that the transfer being studied is really due to bridges and not short arcs. Experimental studies of the effect of small local inductance at opening contacts have been made by WARHAM (1951).

b) The relation between potential and temperature. The conduction of heat in a medium through which an electric current is flowing was studied by DIESSELHORST (1900) and by KOHLRAUSCH (1900), and their

ideas applied to bridges in electrical contacts by Holm (1946). We consider a bridge joining two electrodes of comparatively large size. Denoting temperature by ϑ, and potential by φ, let ϑ_m be the temperature at the hottest section of the bridge. Take the potential to be zero there (so that it will be positive on one side and negative on the other). If φ be the potential where the temperature is ϑ, then φ and ϑ will be related by

$$\varphi^2 = 2 \int_{\vartheta}^{\vartheta_m} \frac{\lambda}{\varkappa} d\vartheta \tag{1}$$

where λ and $\varkappa$ are the thermal and electrical conductivities (both being functions of temperature). (1) is a simple form of a more general relation which takes thermo-electric effects into account, including flow of current due to thermal as well as potential gradients. In this case a generalized potential ψ is defined by

$$j = -\varkappa \operatorname{grad} \psi$$

where j is the vector current density. The relation between ψ and ϑ is then

$$-\int_{\vartheta_m}^{\vartheta} \frac{\lambda}{\varkappa} d\vartheta = \frac{1}{2}\psi^2 + \int_0^{\vartheta} P \, d\psi \tag{2}$$

where

$$P = \int_{\vartheta_m}^{\vartheta} \sigma \, d\vartheta,$$

σ being the Thomson coefficient (a function of temperature). (2) is known as the ψ, ϑ relation. It is valid if the very small amount of heat lost by radiation from the bridge is negligible, so that equipotential and isothermal surfaces in the conducting system coincide. A proof of (2) is given, for example, in Llewellyn Jones (1953, p. 44). Although ψ and φ do not differ merely by a constant, there is no confusion in referring to ψ as the potential, because the difference between the values of ψ at points where the temperature gradient is zero is the same as the difference between the values of φ there. (2) reduces to (1) if the small Thomson effect is ignored.

(2) shows that the maximum temperature in a bridge is a function only of the voltage between the contact electrodes and the properties of the metal of which it is formed. The ψ, ϑ relation is a steady state relation, and in applying it to a contact bridge it is assumed that the steady state is reached very quickly. The integrals in (2) can only be evaluated exactly if λ, $\varkappa$ and σ are known as functions of temperature up to the highest temperatures likely to be attained in a bridge, i.e. up

to temperatures approaching the boiling point of the metal. In the absence of such knowledge, estimates of $\lambda/\varkappa$ have to be made on the basis of the WIEDEMANN-FRANZ law. The voltages corresponding to the melting and boiling point of a metal are known respectively as the "melting voltage" and "boiling voltage". It is noteworthy that the boiling voltages are quite low, being for most metals between one and two volts.

Thus it is clear that in ordinary electrical circuits conditions are favourable not only for the formation of microscopic molten metal bridges at an opening contact, but for the attaining of temperatures sufficiently high to boil the metal. The occurrence of boiling at the hottest section of a bridge would, of course, break the bridge and open the circuit, and whether boiling is in fact the cause of the final rupture of the bridge is a question which must be considered. The whole question of the stability of the microscopic molten metal bridge is thus important because the final rupture may be dependent upon the temperature distribution and shape as influenced by surface tension and electrodynamic forces.

III. Bridge size and shape

a) Early work. Many investigators have reported observations made on bridges and several have carried out measurements in an attempt to establish regular relationships between electrical quantities such as voltage and current and geometrical magnitudes such as bridge length and bridge diameter. Much of this work, which will not be described in detail here, particularly as it has been discussed by LLEWELLYN JONES (1953), was of value in pointing out the direction in which further investigation should proceed, and some of the results obtained have been confirmed and shown to be of importance when considered in the context of the fuller theoretical understanding which has more recently been established. Early estimates of bridge size involved two simplifying assumptions which need not now be made. The first was that the length of the bridge was what could be seen between the electrodes; that is, the length was taken to be the distance between the plane (or approximately plane) faces of the electrodes of the contact at the point where the bridge was formed. Secondly, estimates of the diameter of the bridge were made assuming the bridge to be cylindrical in shape. As will be seen, neither of these assumptions gives a true picture of the situation, so that estimates of the volume of a bridge made on this basis were subject to considerable uncertainty. In general, the molten metal of which the bridge is formed extends well into each electrode, so that in fact only a small part of the bridge is seen by observing the space between the electrodes. This is important in formulating theories of the transfer of metal from one electrode to the other, which involve the bridge volume.

b) Calculated shapes of bridges. Davidson (1954) of this laboratory has given a mathematical method for calculating the shape, size and temperature distribution at all stages in the growth of a molten metal bridge between contact electrodes. He shows how to trace the changes that take place in the development of the bridge from its initial formation at the melting point of the metal up to the boiling point of the metal. The calculation requires knowledge of the properties of the metal, such as the variation of thermal and electrical conductivity with temperature, thermal changes in volume etc. The method makes use of the well known theorem on surface tension giving the possible shapes of a free liquid surface, symmetrical about an axis, to be those whose intersections with a plane through the axis are traced out by a focus of a conic section rolled along the axis. The surface may assume the following shapes.

1. Nodoid. In this case the conic section is a hyperbola, and the pressure in the liquid is less than the external atmospheric pressure.

2. Unduloid. In this case the conic section is an ellipse, and the pressure in the liquid is greater than the external atmospheric pressure. The cylinder is a particular case of the unduloid, which in its general form has a wave-like surface, causing the width to oscillate between a maximum and minimum value.

3. Catenoid. This is the intermediate case between the nodoid and unduloid, the section being a catenary obtained by rolling a parabola. The pressure in the liquid is in this case equal to the external atmospheric pressure.

Davidson considers the variation of surface tension with temperature, the role of the electrodynamic forces, and also the effect on surface tension of surface contamination by oxidation, in discussing the stability of a bridge. A liquid with non-uniform surface tension cannot be in equilibrium and at rest. A circulating motion will be set up in the bridge, and it is the viscous forces in the surface region which balance the variation in surface tension. If, however, the surface is contaminated, the beginning of the circulating motion will redistribute the thickness of the contaminating film until, in spite of the variation in temperature, the surface tension is uniform over the surface and the bridge is at rest.

The experimental results described below include photographs of bridges which show that the observed shapes are in agreement with those predicted.

c) Suggested causes of rupture and bridge transfer. If bridge formation and rupture were a perfectly symmetrical process, the transfer of metal from one electrode to another and the consequent pip and crater formation would not occur. Asymmetry is therefore the cause of transfer. In a bi-metallic contact, that is, one in which the two electrodes are made of different metals an asymmetrical temperature distribution would be

expected because of the different physical properties of the two metals. In a monometallic contact the most obvious cause of temperature asymmetry that has been proposed is the THOMSON effect (BETTERIDGE and LAIRD 1938.) Considering a bridge between two electrodes, and taking a point in one electrode at which the temperature is sensibly constant (e.g. room temperature) and also a corresponding point in the other electrode, the point of maximum temperature in the bridge will be somewhere between the two. In one part of the bridge, therefore, the current will flow in the direction of the temperature gradient and in the other part in the direction opposite to that of the temperature gradient. Heat is thus absorbed on one side of the point of maximum temperature and emitted on the other. The hottest point is displaced from the position it would occupy in the absence of the THOMSON effect. If the sign of the THOMSON coefficient is positive throughout, it is seen that the hottest point is displaced towards the cathode. On rupture of the bridge assuming it takes place at the hottest point, there is a net transfer of metal to the anode from this cause alone. This is contrary to the observed facts. The normal direction of transfer is such as to leave a crater in the anode and a pip on the cathode. The expression for the THOMSON shift δ (of the hottest section of the bridge) in terms of λ, $\varkappa$ and σ has been given by DAVIDSON (1949). It depends upon the value of σ as a function of temperature up to the maximum in the bridge, and not only on its value at the temperature at which the bridge breaks. Measurements of σ (LANDER 1948) though still confined to the solid state show that its value at room temperature is no guide either in magnitude or direction to its value at high temperatures. At high temperatures, it is found in many metals that σ changes sign and attains much larger magnitudes.

The THOMSON effect is not the only mechanism that has been proposed to account for temperature asymmetry in a bridge. JUSTI and SCHULTZ (1949) put forward the suggestion, based on calculations by KOHLER, that electrons leaving the cathode and penetrating the thin oxide film on the anode surface by the tunnel effect, dissipate energy as heat in the anode, thus causing an initial temperature asymmetry in the contact system. Surface films would cease to play any further part when the bridge is molten, but it is possible that an initial temperature asymmetry would tend to persist throughout the lifetime of a bridge.

A very different explanation of transfer due to BUHL (1926) assumed that on the rupture of a bridge due to boiling, a portion of the bridge is vaporized. The vapour forms mainly positively charged droplets, due to the existence of a so-called electrical double layer in the bridge surface. The droplets are then preferentially deposited on one electrode by the electric field.

Apart from the cause of asymmetry in the bridge, the cause of actual rupture of a bridge is of importance. The assumption that the Wiedemann-Franz law holds at temperatures up to the boiling point, together with the theoretical value of the Lorenz number and the application of the ψ, ϑ relation give the boiling voltages corresponding to the boiling points ϑ_m. These voltage values agree with the voltages observed at the rupture of the contact bridge in a number of cases. It is, in fact, this agreement which suggests the hypothesis that the breaking of a bridge is due to the boiling of the metal at the hottest point. Lander and Germer (1948) measured, by means of an oscillograph, the voltages at which various wires broke on exploding them by sudden passage of high currents. They obtained good agreement with values calculated from the ψ, ϑ relation and the Wiedemann-Franz law. Betteridge and Laird (1938) made the suggestion that the breaking of a bridge was due to the surface tension forces which produced instability when the ratio of the length of a bridge to its diameter exceeded a certain value. Holm (1946, p. 331) thought this was unlikely and regarded boiling itself as the cause of rupture. Fairweather (1945) pointed out the effect which electrodynamic forced might have in opposing surface tension forces in the liquid bridge.

Whatever might be the actual physical cause of the rupture of a bridge, if indeed the rupture of a bridge in the case of all metals could be attributed to the same cause, the evidence is that this rupture takes place at a temperature which is at or near the boiling point in the case of many metals.

IV. Experimental studies of stability and rupture of molten metal bridges

a) Apparatus for observing bridges between slowly opening contacts in air. In order to make a study of bridge formation and rupture in a range of contact metals as a necessary step in investigating the nature of fine transfer, apparatus was constructed for the observation of bridges in air and also *in vacuo*.

For the work in air, a steel lever one metre long was supported alongside a length of heavy angle iron firmly mounted horizontally about 30 cm. above the surface of the laboratory bench. The lever was pivoted at one end at a pin-bearing, the other end being movable by a finely threaded screw. One contact electrode was attached to the lever, near the pin bearing and the other attached to the angle iron but insulated from it. The movable electrode could thus be moved vertically so as to approach or recede from the stationary electrode. The electrodes consisted of discs of the metal to be studied, about 2 mm. in diameter and 4 mm. thick, the discs being silver-soldered to copper rods The faces of the

discs that were to come into contact were polished so as to be slightly dome-shaped, to allow observation of the bridges through a microscope with a scale in the eye piece. Current was obtained from ten accumulators arranged to give 2 V or 4 V across the open contact, an adjustable series resistance and a reversing switch being included in the circuit.

The separation of the electrodes could be altered by 10^{-4} cm. by turning a 15 cm. dia. disc attached to the screw controlling the lever through 1 cm. circumferentially. Particular care was devoted to the design of the leads at the contact, and a condenser of low self-inductance connect across it, in order to fulfill the essential requirement that the self-inductance of the circuit should be very small (0·03 μH).

b) Apparatus for observing bridges in vacuo or in controlled atmospheres. The apparatus for observations in vacuo was similar in principle to the one already described, the mechanical device for providing small contact movements consisting of a simple lever arrangement connected to a vacuum bellows. Provision was made for the setting up of a glow discharge in hydrogen between the contact surfaces, and for heating the electrodes by adjacent filaments. Previous work (Llewellyn Jones and Davies 1951) had shown the effectiveness of this technique for removing surface tarnish layers and occluded gases.

V. Visual observation of bridges

a) Shape. Iron bridges. The calculation of the shapes of bridges has been discussed in IIIb above. In order to compare observed shapes with those predicted, iron and nickel bridges were found to be convenient. With these metals large bridges about 0·5 mm. could be obtained with currents of about 40 amperes. This is probably due to the poor conductivities of the heavily oxidized material of the bridges. The four photographs of Fig. 1 show the stages in the development of an iron bridge. The initial unduloid shape of the first photograph changes to the transitional cylindrical shape of the second and finally the nodoid of the third. The fourth photograph, taken immediately after the rupture of the bridges shows the two globules of molten metal attached to the electrodes. This sequence of shapes was repeatedly observed, providing confirmation of the theoretical considerations described in IIIb.

b) Bi-metallic contacts. Interesting results were obtained in observations of bi-metallic contacts in which the two electrodes were of different metals. The behaviour of contacts with an iron anode, and cathodes of copper, gold and platinum respectively were very similar. The bridges formed were like those formed in a mono-metallic iron-iron contact. In all cases the bridge was an iron bridge. In the case of the bi-metallic contacts with iron anode this means that all the bridge material came

from the anode. This is illustrated in Fig. 2 which shows two photographs of the gold cathode after use in an iron(+) gold(−) contact. In

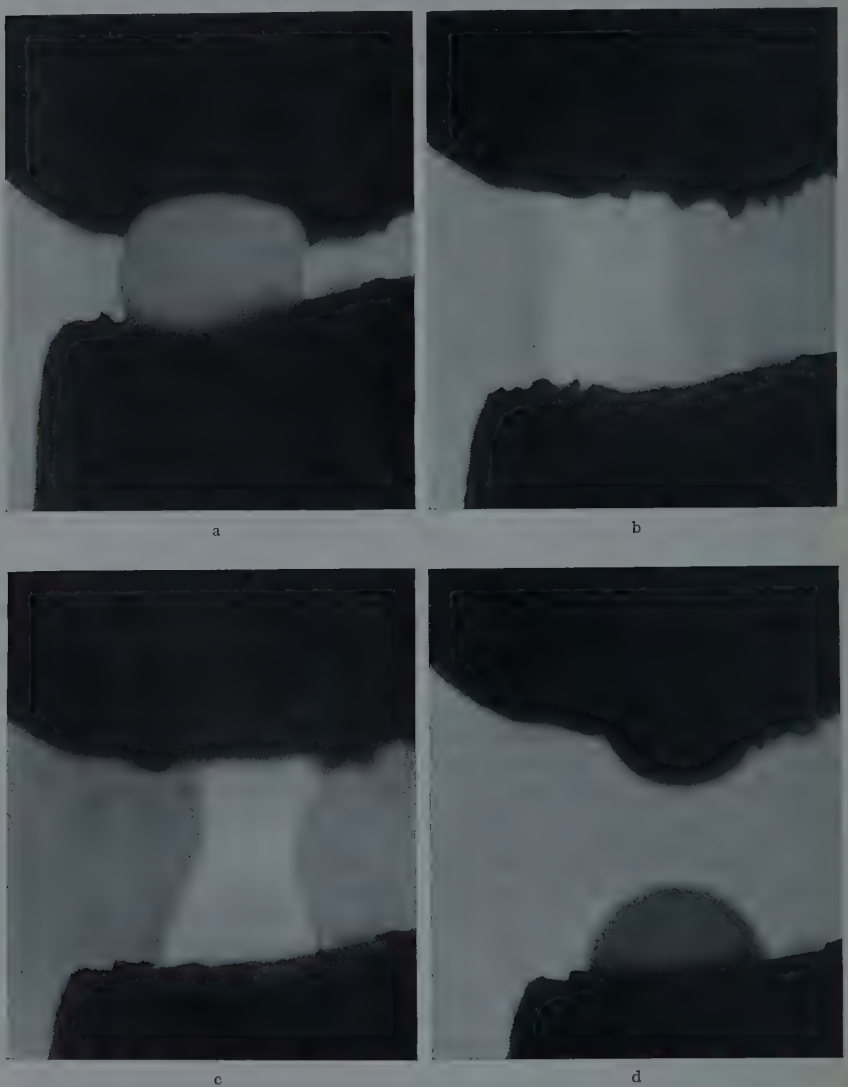


Fig. 1 a—d. (a) The iron bridge passing 40 amps, length 2 mm. The unduloid shape. (b) The cylinder. (c) The final shape, the nodoid. (d) The rupture of the iron bridge. The bottom electrode is the cathode

the first photograph the solidified bridge can be seen stuck to the gold cathode. The second photograph shows the same gold cathode after the

loosely attached bridge had been removed with a pen knife blade. Scratches produced by polishing can be identified in both photographs showing that the cathode had contributed nothing to the formation of the bridge. It was the iron that melted despite its higher melting point, the reason for this being the temperature asymmetry due to the higher resistivity of iron. This asymmetry was present initially and persisted while the bridge developed.

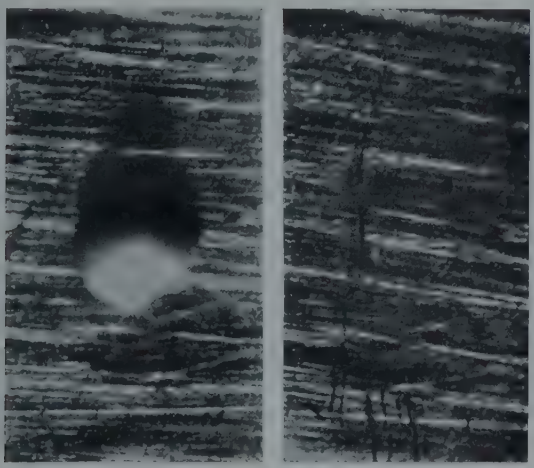


Fig. 2. The gold cathode of an iron (+) gold (−) contact after a single operation. The left hand photograph shows the iron "pip" on the cathode, and the right hand photograph the cathode after removal of the pip

VI. The measurement of rupture voltages of bridges in air and in vacuo

a) The influence of circuit e.m.f. on rupture voltage. In measuring the rupture voltages a certain type of instability pointed out by DAVIDSON (1954) is liable to cause error. If, for any metal, the current I, the contact voltage V and the apparent electrode separation l are connected by a relation

$$VI = f(l)$$

where f is a function which increases with l, the bridge will break at the voltage $E/2$ where E is the e.m.f. of the battery in the circuit. $E/2$ will thus be erroneously recorded as the rupture voltage. In measurements of rupture voltage the battery e.m.f. must therefore be high enough to avoid this possibility. BETTERIDGE and LAIRD (1938) and FAIRWEATHER (1945) found relations approximately of the type $VI = f(l)$ for platinum and other metals which they investigated. The complete discussion of the instability at $E/2$ is given in DAVIDSON's paper.

b) Observations on Pt, Pd, Ag and Au bridges in air and in vacuo. Observations of bridges of these metals were made using a circuit with

a current of 25 amperes. With the noble metals there were no complications due to heavy oxidation, which always occurred in work with base metals in air. Occasional readjustment of the electrode separation was necessary during the development of a bridge because of the tendency of the electrodes to expand on heating, thus producing a shortening and cooling of the bridge, with a corresponding fall in voltage across it.

Platinum bridges were very bright, with an intense glare, which made the use of optical filters necessary in observing them. They were of nodoid shape. The bridges were completely destroyed at rupture, leaving no residual projecting part on either electrode. The whole of the molten metal was scattered, leaving a small crater in each electrode. The rupture voltage in air was found to be $1{\cdot}34 \pm 0{\cdot}02$ volts. The effect of decreasing the air pressure in the chamber containing the electrode system to 10^{-2} mm. Hg. was to reduce the rupture voltage to 1·16 volts. It remained at this value even after the electrodes were exposed to the atmosphere for several days. Repolishing the electrodes, however, restored the rupture voltage to the value 1·34 volts. Treatment of the electrode surfaces for 16 hours by ionic bombardment in a hydrogen discharge, and heating in vacuo to 1000° C reduced the rupture voltage to $1{\cdot}06 \pm 0{\cdot}02$ volts. Exposure to the atmosphere for several days raised this very slightly to $1{\cdot}10 \pm 0{\cdot}02$ volts.

The boiling voltage of platinum is greater than 1·34. Assuming the theoretical value of the Lorenz number in the Wiedemann-Franz law, and that the boiling point of platinum is 4530° C, gives for the rupture voltage a value of 1·50. Measurements in this laboratory of the ratio $\lambda/\varkappa$ as a function of temperature indicate that the boiling voltage of platinum is still higher than this. It is thus clear that at 1·34 volts instability occurs which is not due to boiling. The effect of surface treatment suggests that the cause of rupture of the bridge is instability brought about by surface tension forces. This view is not inconsistent with the possibility of a sudden rise in temperature to the boiling point after instability has set in.

Bridges between palladium electrodes resembled platinum bridges. They were of nodoid shape, but did not become so hot as those of platinum. The rupture voltage measured in air was $1 \cdot 10 \pm 0{\cdot}02$ volts which decreased to $1{\cdot}00 \pm 0{\cdot}02$ volts at a pressure of 10^{-4} mm. Hg., retaining this value after 24 hours exposure to the atmosphere. The boiling point of palladium is somewhat uncertain. Richardson (1938) estimates the boiling point to be 3980° C. This gives a boiling voltage of 1·32 if the theoretical value of the Lorenz number is assumed. The same general conclusions apply to palladium as to platinum.

In the case of silver, owing to the lower temperature, the bridge remained dark until it broke with a slight flash. The flash probably indicated sudden boiling. As the electrodes were slowly separated the contact voltage increased steadily from 0·04 volts to 0·35 volts, and then rose rapidly to the open circuit voltage. Reduction of the air pressure to 10^{-4} mm. Hg. and prolonged cleaning in a hydrogen discharge produced no observable change in the behaviour of the contact. The calculated value of the melting voltage of silver is 0·35 volts. It appears therefore that a silver bridge, once melting has taken place, is highly unstable, differing in this respect from platinum and palladium.

Measurement of the voltage at which a gold bridge became unstable gave the result $0{\cdot}88 \pm 0{\cdot}04$. The effect of reduction of the ambient air pressure was not very marked, the rupture voltage remaining in the range 0·84 to 0·92. After cleaning the electrodes with hydrogen, the bridge was much more unstable and no reliable measurements were obtained. The calculated value of the boiling voltage of gold (with a melting point of 2360° C) is 0·82 volts, assuming the theoretical value of $L = \lambda/\varkappa T$. The calculated boiling voltage is lower than the observed rupture voltage which appears to indicate that the theoretical value of L is too low for gold.

c) Observations on Ni, W, Mo, Fe, Cu, Sn in vacuo. Unlike the noble metals, these metals oxidise very readily at high temperatures, and bridges formed between slowly opening contacts in air at atmospheric pressure consist largely of the metal oxides. In the cases where the oxides are volatile, stable bridges cannot be formed.

A number of experiments were made with nickel at a pressure of 10^{-2} mm. Hg. The nickel bridge was of a size similar to that of the platinum bridge at the same current. The rupture voltage was $1{\cdot}02 \pm 0{\cdot}02$ volts. On microscopic examination, slight oxidation was found to have taken place at this pressure. At the lower pressure of 10^{-4} mm. Hg. microscopic examination did not reveal any oxidation. Surface treatment with hydrogen discharge for several hours, and heating reduced the rupture voltage to $0{\cdot}90 \pm 0{\cdot}02$ volts.

In the measurement of the rupture voltage of tungsten at 10^{-2} mm. Hg. it was observable that the liquid tungsten bridge was very stable and gave a consistent value of $1{\cdot}60 \pm 0{\cdot}02$ volts for the rupture voltage. The same value was obtained for a series of experiments at lower presures down to 10^{-4} mm. Hg. Short periods of glow discharge treatment (six hours) had no effect on the rupture voltage but treatment continued over several days decreased the normal value appreciably to $1{\cdot}50 \pm 0{\cdot}02$ volts. The theoretical boiling voltage for tungsten is 1·59.

The behaviour of molybdenum was similar to that of nickel and that of tungsten. The rupture voltage over the range of chamber pressure 10^{-2} mm. to 10^{-4} mm. Hg. had the value $1{\cdot}45 \pm 0{\cdot}02$ volts which reduced to 1·26 volts after extensive glow discharge treatment.

Iron bridges had a rupture voltage of $1{\cdot}22 \pm 0{\cdot}02$ volts at 10^{-2} to 10^{-4} mm. Hg. This value decreased to $1{\cdot}00 \pm 0{\cdot}02$ after outgassing and discharge treatment. The calculated boiling voltage of iron is 1·10.

Copper bridges were very unstable. The rupture voltage was 0·44 to 0·68 volts before ionic bombardment and $0{\cdot}44 \pm 0{\cdot}04$ afterwards. This latter value is very little higher than the calculated melting voltage of copper, which is 0·42. The calculated boiling voltage is 0·82.

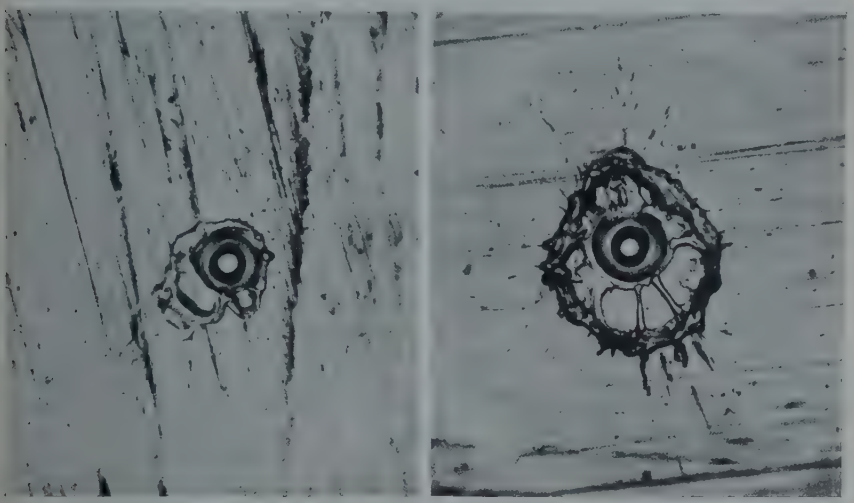
Bridges of tin were examined at pressures of 10^{-2} mm. Hg. to 10^{-4} mm. Hg. and were found to be fairly stable, with a rupture voltage of $0{\cdot}50 \pm 0{\cdot}02$ volts. This value was unaffected by prolonged discharge treatment. Tin has a calculated melting voltage of 0·16 and a boiling voltage of 0·79.

d) Discussion of results. For bridges of platinum, palladium, copper and tin the measured rupture voltage was less than the boiling voltage calculated using the ψ, ϑ relation and the Wiedemann-Franz law with the theoretical value of the Lorenz number. Rupture in these cases could not be attributed to boiling of the metal at the region of maximum temperature in the bridge. The instability was probably due to failure of the surface tension forces to maintain a stable column of liquid once a certain maximum temperature had been reached. For bridges of iron, tungsten and molybdenum the observed rupture voltage was greater than the calculated boiling voltage for these metals. Since it is highly unlikely that the boiling point of the metal is exceeded in a bridge, the results would seem to indicate that the theoretical value of the Lorenz number is too low in the case of these metals.

For almost all metals, treatment of the surface by ionic bombardment in a discharge and heating in vacuo, reduced the rupture voltage which remained at the lower value even after subsequent exposure to the atmosphere. A 0·1 volt decrease in rupture voltage means a reduction of about 320° C in the maximum temperature attained in the bridge. Surface cleaning of the kind described could have the effect of changing the surface tension properties so as to produce instability of the bridge at lower temperatures. That this effect was confined to the surface of the metal was shown by the fact that removing a layer about 10^{-3} cm. thick restored the rupture voltage to its previous value. When a bridge becomes unstable due to surface tension effects, sudden boiling at the hottest region can still occur, accompanied by a correspondingly sudden rise in voltage.

VII. Erosion Patterns

In describing observations of platinum bridges it has been pointed out that the bridge itself disappeared on rupture, the material of the bridge being scattered on to the electrodes. This phenomenon was investigated by microscopic examination of the erosion pattern produced. A typical pattern is shown in the photograph of Fig. 3 indicating that the whole bridge has dispersed. The photograph shows the state of the electrodes after a single contact operation. Bearing in mind that the molten bridge is the material contained between the two melting isothermals,



Anode Cathode

Fig. 3. Erosion patterns in platinum

which for a symmetrical contact are likely to be approximately hemispherical cups inside the electrode surfaces, the erosion pattern shows that this molten metal has been completely scattered from its original location. This result, in the case of platinum, is not consistent with the view that the bridge breaks at the hottest section, leaving part of itself on either electrode as envisaged in the simple picture of the rupture process.

Acknowledgements. We are grateful to the Royal Society for a grant to purchase the precious metals used in the work, and to the Department of Scientific and Industrial Research for a maintenance grant to one of us (R. H. J.) during the investigation.

References

Benedicks, C., and J. Harden: Z. techn. Phys. **12**, 71 (1932). — Betteridge, W., and J.A. Laird: J. Inst. Electr. Engrs. **82**, 625 (1938). — Buhl, A.: Ann. d. Phys. **80**, 137 (1926). — Davidson, P.M.: Proc. Inst. Electr. Engrs. **96**, 1, 293

dieses Gebiet gegeben wird, wurde ein vorläufiger Abschluß der Messungen erreicht, da eine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit für lange Zeit nicht mehr möglich erschien. In den nächsten vier Jahrzehnten ist kein weiterer Versuch unternommen worden, die sehr schwierigen gasthermometrischen Messungen bei hohen Temperaturen zu wiederholen.

Erst in den letzten Jahren ist dieses Problem wieder akut geworden, und zwar insbesondere auf Grund gewisser Unstimmigkeiten, die sich zwischen dem aus Atomkonstanten berechneten und dem experimentell ermittelten Wert für die Strahlungskonstante σ (und damit auch c_2) ergeben haben [8]. Bei der experimentellen Bestimmung dieser Konstanten geht die thermodynamische Temperatur eines wohldefinierten Fixpunktes, z.B. des Goldpunktes, als wesentlicher Faktor ein. Da außerdem bei anderen Fixpunkten, z.B. beim Silber- und Schwefelpunkt, auf Grund neuerer Messungen [2] wesentliche Unterschiede gegenüber den in der internationalen Temperaturskale festgelegten Zahlenwerten festgestellt worden waren, erschienen neue gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen sehr erwünscht, sofern, gestützt auf die Fortschritte der Meßtechnik in den letzten 40 Jahren, eine Verbesserung der Meßgenauigkeit etwa um den Faktor 10 erwartet werden durfte.

Mit der nachfolgend beschriebenen Meßmethode, die sich sowohl grundsätzlich als auch in vielen konstruktiven Einzelheiten von den bisher gebräuchlichen unterscheidet, ist dieses Ziel erreicht worden [9].

2. Neues gasthermometrisches Verfahren; Messung bei konstanter Gefäßtemperatur mit Druckkompensation

Bei jeder gasthermometrischen Messung wird die Temperatur aus der Zustandsänderung einer abgeschlossenen Gasmasse berechnet. Grundsätzlich können dabei sämtliche drei Zustandsgrößen p (Druck), ϱ (Dichte) und T (abs. Temperatur) des im Gasthermometergefäß befindlichen Teiles der Gasmasse im Ausgangs- und Endzustand verschieden sein. Es ist ausreichend und vorteilhaft, die Zustandsänderung so vorzunehmen, daß eine der drei Zustandsgrößen konstant bleibt. In diesem Falle sowie unter der Voraussetzung, daß zunächst nur die im eigentlichen Gasthermometergefäß befindliche Gasmasse betrachtet wird, ergeben sich drei verschiedene Meßmöglichkeiten. Beim Übergang vom Ausgangs- in den Endzustand

bleibt konstant	ändern sich	Methode
ϱ	p und T	konstanter Dichte oder konstanten Volumens
p	ϱ und T	konstanten Druckes
T	ϱ und p	konstanter (Gefäß-)Temperatur

Bisher sind nur die beiden ersten Verfahren konstanten Volumens und konstanten Druckes bei gasthermometrischen Untersuchungen angewendet worden, davon bei hohen Temperaturen nur das erste wegen seiner größeren Empfindlichkeit. Bei diesen beiden Methoden ist stets eine Erwärmung des Gasthermometergefäßes von der Bezugstemperatur auf die zu messende Temperatur erforderlich. Dabei treten besonders bei Messungen im Bereich hoher Temperatur Desorptionseffekte (bei Abkühlung Adsorptionseffekte) auf, durch welche die Masse des Füllgases in unkontrollierbarer Weise verändert wird. Deren Konstanz ist jedoch eine wesentliche Voraussetzung für jede genaue gasthermometrische Messung.

Um derartige Desorptionseffekte bei der Erwärmung des Gasthermometergefäßes weitgehend auszuschalten, schien es zweckmäßig, die Messungen nach dem dritten Verfahren bei konstanter Gefäßtemperatur durchzuführen. Bei diesem wird eine Entspannung des Gases etwa auf den halben Druck vorgenommen, wobei sich lediglich die Temperatur eines Teiles der Gasmasse ändert, indem etwa die Hälfte des Gases aus dem Thermometergefäß in ein auf der Bezugstemperatur befindliches Zusatzvolumen strömt und sich dabei abkühlt. Sämtliche Teile der Apparatur behalten ihre Temperatur bei. Zwar können auch bei der Entspannung des Gases noch Desorptionseffekte auftreten. Die Gasabgabe einer auf hoher Temperatur befindlichen Oberfläche bei Verminderung des Druckes auf die Hälfte ist jedoch wesentlich geringer als im Falle der Erwärmung derselben Oberfläche von der Bezugstemperatur (z. B. 0° C) auf hohe Temperatur. Außerdem spielt der Zeitfaktor eine Rolle. Eine Entspannung läßt sich in viel kürzerer Zeit durchführen als eine Erwärmung. Hinzu kommt, daß Änderungen der Gasmasse durch Desorptionseffekte beim dritten Verfahren nur etwa mit dem 2,5-ten Teil des Betrages in die Temperaturmessung eingehen, der beim ersten und zweiten Verfahren unter gleichen Bedingungen erreicht wird [9]. Gegenüber diesen Vorteilen hat das dritte Verfahren im Vergleich zum ersten den Nachteil geringerer Empfindlichkeit (dp/dT), der jedoch durch eine Druckkompensation mit Hilfe eines neuartigen Differentialmanometers ausgeglichen wird.

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung des neuen Meßverfahrens. Um die Zeichnung nicht zu komplizieren, ist an Stelle des empfindlichen Differentialmanometers ein einfaches U-Rohr gezeichnet. In den freien Volumina auf beiden Seiten desselben befindet sich das gleiche Gas. Man erkennt, daß alle Geräteteile im Ausgangs- und Endzustand dieselbe Temperatur besitzen. Lediglich die Temperaturverteilung im schädlichen Volumen kann in beiden Zuständen wenig verschieden sein. Die Temperaturmessung geht so vor sich, daß das Gas auf beiden Seiten des U-Rohres so entspannt wird, daß die Druckdifferenz Null bleibt. Ohne

Druckkompensation würde sich die Temperatur T aus der Bezugstemperatur T_b, einem Volumen- und einem Druckverhältnis berechnen lassen. Mit Kompensation wird das letzte ebenfalls auf ein Volumenverhältnis zurückgeführt. Da sämtliche Volumina durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt werden, beruht die Temperaturmessung letzten Endes auf einer Wägung. Ein genaues Quecksilberbarometer ist nicht erforderlich.

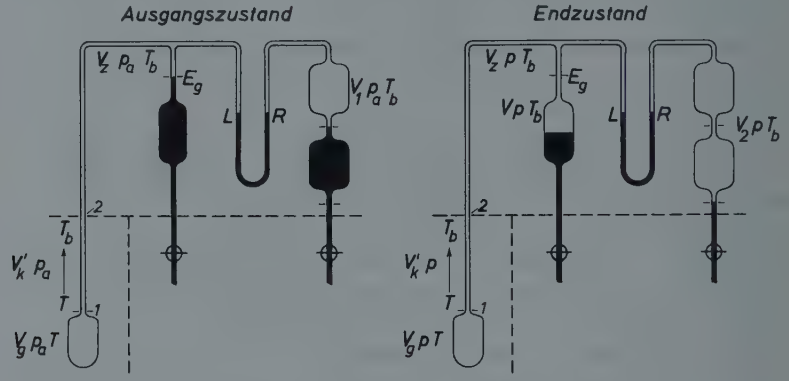


Fig. 1. Prinzipielle Darstellung des Gasthermometers konstanter Gefäßtemperatur

Die Berechnung der thermodynamischen Temperatur T geschieht mit Hilfe der Zustandsgleichung für reale Gase. Aus der Konstanz der Gasmasse im Ausgangs- und Endzustand — diese ist eine wesentliche Voraussetzung — folgt

$$\sum \left[\frac{pV}{T} \left(1 - \frac{\varkappa_t}{1 - \varkappa_0} \cdot \frac{T_0}{T} p \right) \right] = \text{const}, \tag{1}$$

wobei die Summe über alle Teilvolumina der abgeschlossenen Gasmassen (jeweils links und rechts vom U-Rohr) zu nehmen ist. Die Abweichung vom idealen Gaszustand wird in (1) für Gasdrucke bis zu einer Atmosphäre im allgemeinen mit genügender Genauigkeit berücksichtigt. $\varkappa_t$ ist die Neigung der pV-Isotherme zur p-Achse (2. Virialkoeffizient des Gases) bezogen auf 760 Torr bei der durch den Index gekennzeichneten Celsiustemperatur ($t = T - T_0$; $T_0 = 273{,}15$ °K).

Unter Berücksichtigung der in Fig. 1 eingetragenen Bezeichnungen erhält man auf Grund der Beziehung (1) für das Thermometergas auf der linken Seite des U-Rohres

$$\left.\begin{aligned} &\frac{V_g p_a}{T} \left(1 - \frac{\varkappa_t}{1 - \varkappa_0} \frac{T_0}{T} p_a \right) + p_a \int_1^2 \frac{q_x\, dx}{T_{x_1}} + \frac{V_z p_a}{T_b} \left(1 - \frac{\varkappa_b}{1 - \varkappa_0} \frac{T_0}{T_b} p_a \right) \\ &= \frac{V_g p}{T} \left(1 - \frac{\varkappa_t}{1 - \varkappa_0} \frac{T_0}{T} p \right) + p \int_1^2 \frac{q_x\, dx}{T_{x_2}} + \frac{(V + V_z) p}{T_b} \left(1 - \frac{\varkappa_b}{1 - \varkappa_0} \frac{T_0}{T_b} p \right) \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und für das Gas auf der rechten Seite

$$\frac{V_1 p_a}{T_b}\left(1-\frac{\varkappa_b}{1-\varkappa_0}\frac{T_0}{T_b}p_a\right)=\frac{V_2 p}{T_b}\left(1-\frac{\varkappa_b}{1-\varkappa_0}\frac{T_0}{T_b}p\right). \tag{3}$$

Hierin bedeutet $\varkappa_b$ den zweiten Virialkoeffizienten bei der Bezugstemperatur T_b (z.B. bei 25 °C). q_x ist der Querschnitt und T_x die Temperatur der Kapillare des Volumens V_k' im Abstand x von der Marke 1 (Fig. 1). Die Indizes 1 und 2 bei T_x beziehen sich auf den Ausgangs- und Endzustand.

Aus (2) und (3) folgt bei Vernachlässigung der Korrektionsglieder zweiten Grades:

$$T=\frac{T_b V_g d}{V-V_s d}\left[1+\left(\varkappa_b\frac{T_0}{T_b}-\varkappa_t\frac{T_0}{T}\right)(1+\varkappa_0)\left(1+\frac{V_1}{V_2}\right)p_a\right], \tag{4}$$

worin

$$d=\frac{V_2}{V_1}-1, \tag{5}$$

$$V_s=V_z+V_k+\varepsilon, \tag{6}$$

$$V_k=T_b\left[\frac{V_2}{V_2-V_1}\int_1^2\frac{q_x}{T_{x_1}}dx-\frac{V_1}{V_2-V_1}\int_1^2\frac{q_x}{T_{x_2}}dx\right]. \tag{7}$$

Das schädliche Volumen V_s setzt sich zusammen aus dem auf der konstanten Temperatur T_b befindlichen Volumen V_z und dem Volumen V_k, welches das in der Kapillare V_k' (Fig. 1) befindliche Gas einnehmen würde, wenn man es bei gleichbleibendem Druck auf die Bezugstemperatur T_b bringt. Durch die Korrektion ε werden, wie später gezeigt wird, systematische Fehler bei der V_z- und V_k-Bestimmung berücksichtigt. Bei konstantem V_g und d wird die zu messende Temperatur T in erster Linie durch die Bezugstemperatur T_b und durch das während des Überganges vom Ausgangs- in den Endzustand in dem linken Zusatzgefäß freigewordene Volumen V bestimmt, das sich aus der ausgeflossenen Quecksilbermasse berechnen läßt.

Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, daß das Volumen V_g des Gasthermometergefäßes bei der Bezugstemperatur T_b mit derselben Apparatur jederzeit gasvolumetrisch mit großer Genauigkeit gemessen werden kann. Auf diese Weise lassen sich eventuell auftretende geringe Volumenänderungen des Gasthermometergefäßes nach der Erhitzung leicht feststellen. Wird dieses ebenfalls auf die Bezugstemperatur T_b gebracht, so folgt aus (4) bis (7) für $T=T_b$

$$[V_g]_{T_b}=\left[\frac{V}{d}-V_s\right]_{T_b}, \tag{8}$$

wobei

$$[V_g]_T=[V_g]_{T_b}\cdot[1+\gamma(T-T_b)], \tag{9}$$

wenn γ den Volumenausdehnungskoeffizienten des Gasthermometergefäßes bedeutet.

Die Bezugstemperatur T_b, die in einem großen Thermostaten hergestellt werden muß, wird man zweckmäßigerweise wegen der besseren Regelbarkeit nicht bei 0 °C sondern bei etwa 25 °C wählen. Um die Messungen auf $T_0 = 273{,}15$ °K zu reduzieren, führt man einen zweiten Versuch mit demselben Gas bei demselben Ausgangsdruck p_a und demselben Volumenverhältnis d aus, bei dem sich das Gasthermometergefäß in schmelzendem Eis befindet. Erhält man in diesem Falle an Stelle von V und V_s die Volumina V_0 und V_{s0}, so wird nach (4)

$$\frac{T}{T_0} = \frac{V_0 - V_{s_0} d}{V - V_s d}\left[1 + \left(\varkappa_0 - \varkappa_t \frac{T_0}{T}\right)(1+\varkappa_0)\left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right)p_a\right][1+\gamma(T-T_0)]. \qquad (10)$$

Wie man sieht, sind T_b und V_g in dieser Formel verschwunden, und es treten nur noch Volumina auf, die sich aus ausgeflossenen Quecksilbermassen leicht bestimmen lassen (auch für V_s trifft das letzte, wie später gezeigt wird, zu).

Da sich auch der Klammerausdruck mit $\varkappa$, der die Abweichung vom idealen Verhalten des Gases berücksichtigt, durch Verknüpfung von zwei Messungen bei verschiedenen Drucken eliminieren läßt, bleibt schließlich nur noch γ als einzige Größe übrig, die nicht mit Hilfe der Apparatur selbst bestimmt werden kann, sondern auf andere Weise ermittelt werden muß.

Bei der Ableitung der Formeln wurden die quadratischen Glieder in $\varkappa$ und die Abweichung des Gases im Volumen V_k' vom idealen Verhalten vernachlässigt. Die aus diesem Grunde in die Temperaturmessungen eingehenden Fehler sind bei N_2 und Ar kleiner als 0,01 Grad. Nur bei Gasen mit großen $\varkappa$-Werten (z. B. CO_2 und Xe) wird dieser Betrag wenig überschritten, so daß eine kleine Korrektion erforderlich ist (vgl. 5 d). Bei diesen Gasen muß außerdem der im allgemeinen zu vernachlässigende Einfluß des dritten Virialkoeffizienten berücksichtigt werden, der z. B. am Goldpunkt einige hundertstel Grade betragen kann.

3. Beschreibung der Apparatur

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Einen wesentlichen Bestandteil der Apparatur, ohne den eine erfolgversprechende Durchführung der Messungen kaum möglich gewesen wäre, bildet das neuartige *Differentialmanometer* M_d. Sein Meßprinzip wird an einem Schenkel des Manometers in Fig. 3 gezeigt. Das Metallstück K aus Stahl ist mit einer senkrechten 3 mm weiten Bohrung versehen, die oben durch eine Glasplatte abgeschlossen ist. Das untere Ende der Bohrung wird von einer scharfen kreisförmigen Schneide begrenzt. Taucht das Metallstück K in Quecksilber ein, so bildet sich an der Schneide je nach dem Gasdruck

in der Bohrung bei O_L (Fig. 3) ein konkaver, ebener oder konvexer Meniskus (gestrichelte Linien). Dieser wird von oben durch eine halbversilberte Glasplatte (Sp in Fig. 2) beleuchtet und durch ein Mikroskop beobachtet. In der Fig. 2 sind die Rohre mit der Beleuchtungsvorrichtung um 90° gedreht gezeichnet worden, um die Lage des Spiegels Sp und die Öffnung im Rohr für die Beobachtung erkennen zu lassen. Ent-

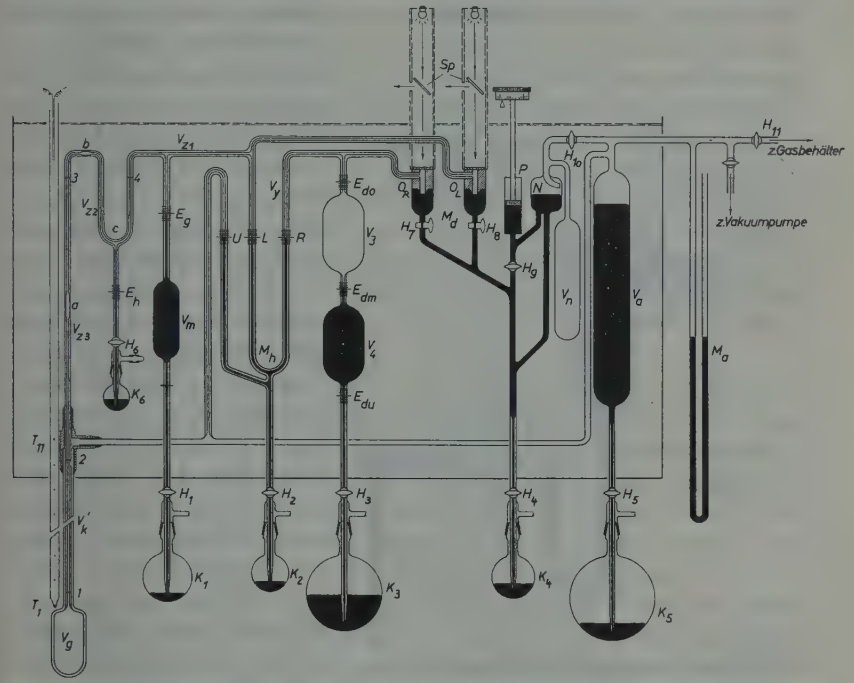


Fig. 2. Gasthermometer konstanter Gefäßtemperatur der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

spricht der Krümmungsradius des konkaven Meniskus seinem doppelten Abstand von der Lichtquelle, so wird das Licht parallel reflektiert und im Mikroskop wird vollständige Aufhellung des Gesichtsfeldes beobachtet. Jede Abweichung von dieser Form des Meniskus liefert Schatten, die zuerst an den Rändern des Gesichtsfeldes auftreten. Die Einstellung auf größte Aufhellung ist mit großer Genauigkeit durchführbar. Ihr entspricht ein nahezu ebener Meniskus, bei dem die Kapillardepression fast Null ist.

Aus Fig. 2 ist die gesamte Anordnung des Differentialmanometers M_d mit dem erforderlichen Zubehör zu erkennen. Während bei der ersten Konstruktion [9] die Verbindung der beiden Manometerschenkel und die Hähne H_7 und H_8 (als Spitzenventile) in einem Metallblock untergebracht waren, sind diese Teile bei einem späteren Umbau aus Jenaer

wenn γ den Volumenausdehnungskoeffizienten des Gasthermometergefäßes bedeutet.

Die Bezugstemperatur T_b, die in einem großen Thermostaten hergestellt werden muß, wird man zweckmäßigerweise wegen der besseren Regelbarkeit nicht bei 0 °C sondern bei etwa 25 °C wählen. Um die Messungen auf $T_0 = 273{,}15$ °K zu reduzieren, führt man einen zweiten Versuch mit demselben Gas bei demselben Ausgangsdruck p_a und demselben Volumenverhältnis d aus, bei dem sich das Gasthermometergefäß in schmelzendem Eis befindet. Erhält man in diesem Falle an Stelle von V und V_s die Volumina V_0 und V_{s0}, so wird nach (4)

$$\frac{T}{T_0} = \frac{V_0 - V_{s0}\,d}{V - V_s\,d}\left[1 + \left(\varkappa_0 - \varkappa_t \frac{T_0}{T}\right)(1+\varkappa_0)\left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right)p_a\right][1+\gamma(T-T_0)]. \qquad (10)$$

Wie man sieht, sind T_b und V_g in dieser Formel verschwunden, und es treten nur noch Volumina auf, die sich aus ausgeflossenen Quecksilbermassen leicht bestimmen lassen (auch für V_s trifft das letzte, wie später gezeigt wird, zu).

Da sich auch der Klammerausdruck mit $\varkappa$, der die Abweichung vom idealen Verhalten des Gases berücksichtigt, durch Verknüpfung von zwei Messungen bei verschiedenen Drucken eliminieren läßt, bleibt schließlich nur noch γ als einzige Größe übrig, die nicht mit Hilfe der Apparatur selbst bestimmt werden kann, sondern auf andere Weise ermittelt werden muß.

Bei der Ableitung der Formeln wurden die quadratischen Glieder in $\varkappa$ und die Abweichung des Gases im Volumen V_k' vom idealen Verhalten vernachlässigt. Die aus diesem Grunde in die Temperaturmessungen eingehenden Fehler sind bei N_2 und Ar kleiner als 0,01 Grad. Nur bei Gasen mit großen $\varkappa$-Werten (z. B. CO_2 und Xe) wird dieser Betrag wenig überschritten, so daß eine kleine Korrektion erforderlich ist (vgl. 5 d). Bei diesen Gasen muß außerdem der im allgemeinen zu vernachlässigende Einfluß des dritten Virialkoeffizienten berücksichtigt werden, der z. B. am Goldpunkt einige hundertstel Grade betragen kann.

3. Beschreibung der Apparatur

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Einen wesentlichen Bestandteil der Apparatur, ohne den eine erfolgversprechende Durchführung der Messungen kaum möglich gewesen wäre, bildet das neuartige *Differentialmanometer* M_d. Sein Meßprinzip wird an einem Schenkel des Manometers in Fig. 3 gezeigt. Das Metallstück K aus Stahl ist mit einer senkrechten 3 mm weiten Bohrung versehen, die oben durch eine Glasplatte abgeschlossen ist. Das untere Ende der Bohrung wird von einer scharfen kreisförmigen Schneide begrenzt. Taucht das Metallstück K in Quecksilber ein, so bildet sich an der Schneide je nach dem Gasdruck

in der Bohrung bei O_L (Fig. 3) ein konkaver, ebener oder konvexer Meniskus (gestrichelte Linien). Dieser wird von oben durch eine halbversilberte Glasplatte (Sp in Fig. 2) beleuchtet und durch ein Mikroskop beobachtet. In der Fig. 2 sind die Rohre mit der Beleuchtungsvorrichtung um 90° gedreht gezeichnet worden, um die Lage des Spiegels Sp und die Öffnung im Rohr für die Beobachtung erkennen zu lassen. Ent-

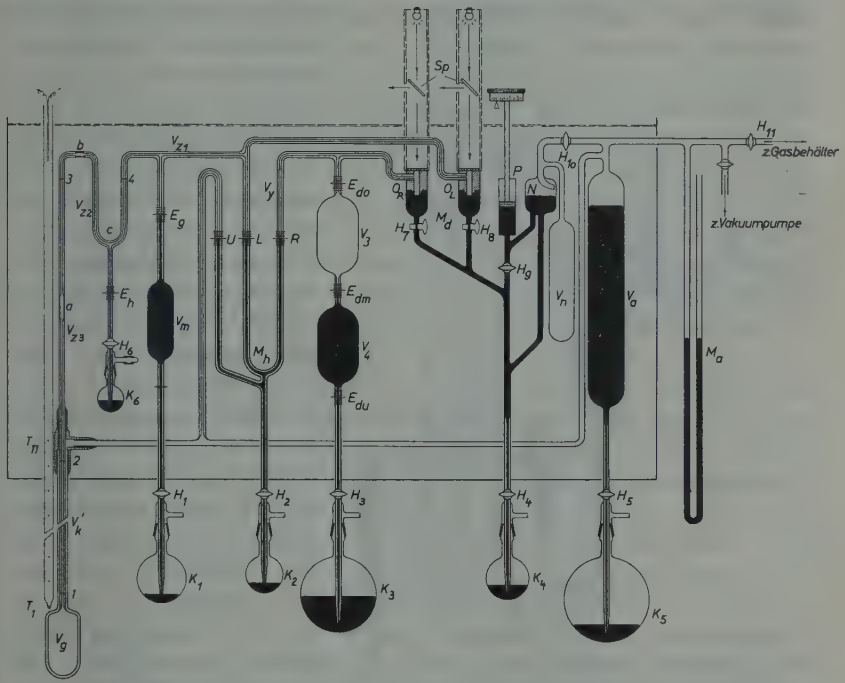


Fig. 2. Gasthermometer konstanter Gefäßtemperatur der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

spricht der Krümmungsradius des konkaven Meniskus seinem doppelten Abstand von der Lichtquelle, so wird das Licht parallel reflektiert und im Mikroskop wird vollständige Aufhellung des Gesichtsfeldes beobachtet. Jede Abweichung von dieser Form des Meniskus liefert Schatten, die zuerst an den Rändern des Gesichtsfeldes auftreten. Die Einstellung auf größte Aufhellung ist mit großer Genauigkeit durchführbar. Ihr entspricht ein nahezu ebener Meniskus, bei dem die Kapillardepression fast Null ist.

Aus Fig. 2 ist die gesamte Anordnung des Differentialmanometers M_d mit dem erforderlichen Zubehör zu erkennen. Während bei der ersten Konstruktion [9] die Verbindung der beiden Manometerschenkel und die Hähne H_7 und H_8 (als Spitzenventile) in einem Metallblock untergebracht waren, sind diese Teile bei einem späteren Umbau aus Jenaer

Geräteglas 20 hergestellt worden. Die Hähne H_7 und H_8 sind notwendig, da das Manometer keinen größeren Druckunterschieden als 5 Torr ausgesetzt werden darf. Bei größerem Überdruck auf einer Seite würde eine Gasblase an der Schneide vorbei in den mit Quecksilber gefüllten Raum neben der Schneide gedrückt werden. Vor dem Öffnen der Hähne muß deshalb eine Grobeinstellung auf Druckgleichheit erfolgen. Diesem Zweck dient das parallelgeschaltete Quecksilber-Hilfsmanometer M_h. Es besteht aus einem 0,9 mm weiten U-förmigen Kapillarrohr, das mit Millimeterteilung versehen ist und unter Berücksichtigung der Kuppenhöhe des Quecksilbers eine Einstellung auf Druckgleichheit mit ± 2 Torr Unsicherheit ermöglicht. Um Vibrationen der Quecksilberoberfläche infolge von Erschütterungen auszuschalten und die Einstellung auf größte Aufhellung des Gesichtsfeldes zu erleichtern, sind zwischen den Metallkörpern K und den Hähnen H_7 und H_8 0,4 mm weite Kapillarbögen B (Fig. 3) als Strömungswiderstände eingebaut.

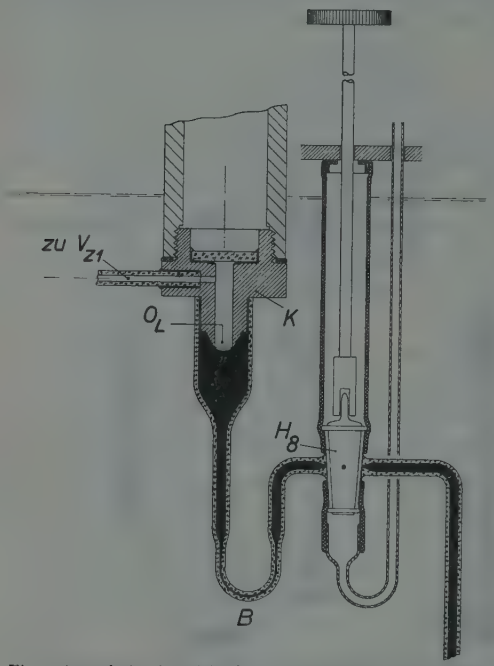


Fig. 3. Querschnitt eines Schenkels des Differentialmanometers

Die beiden Metallkörper K der Manometerschenkel sind durch eine metallische Brücke starr miteinander verbunden und so angeordnet, daß ihre Schneiden in gleicher Höhe liegen. Ist dies nicht vollständig der Fall, so wird durch geringes Heben und Senken der einen Seite der gesamten Apparatur mittels Schraubenfüßen gleichzeitige größte Aufhellung in den zwei Manometerschenkeln bei Druckgleichheit auf beiden Seiten hergestellt. Diese Einstellung dient als Nullage des Manometers und kann mit Hilfe einer empfindlichen Wasserwaage, die fest mit der metallischen Brücke zwischen den Metallkörpern K verbunden ist, fixiert werden.

Die Quecksilberpumpe P dient dazu, die Höhe des Quecksilbers im Niveaugefäß N zu verändern und dadurch die Menisken in den Schenkeln des Differentialmanometers zu heben oder zu senken, bis eine ebene Quecksilberoberfläche (größte Aufhellung des Gesichtsfeldes)

erreicht worden ist. Der Kolben der Pumpe hat einen Durchmesser von 6 mm und kann mittels einer Spindel, die eine Ganghöhe von 0,8 mm besitzt, bewegt werden. Die Verschiebungen des Kolbens können an einem Teilkreis am oberen Ende der Spindel meßbar verfolgt werden. Aus dem Volumen der mittels des Kolbens verdrängten Quecksilbermasse, dem Gasvolumen im Niveaugefäß (innerer Durchmesser = 24 mm) und dem angeschlossenen Zusatzvolumen V_n von etwa 50 cm³ Inhalt lassen sich bei geschlossenem Hahn H_{10} kleine in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers noch vorhandene Druckunterschiede mit einer Unsicherheit von $\pm 0{,}002$ Torr ermitteln. Die Griffe der Hähne H_7 und H_8, die sich bei den Messungen im Wasserbad befinden, sind so geformt, daß sie in Schlitze von Hartgummistücken passen und durch Drehvorrichtungen außerhalb des Bades betätigt werden können. Die Hahnküken müssen so gefettet sein, daß der mittlere Teil bis auf etwa einen Millimeter oberhalb und unterhalb der Bohrung fettfrei bleibt, da sonst eine einwandfreie Quecksilberverbindung beim Öffnen der Hähne nicht gewährleistet ist. Diese sind durch übergestreifte Gummischläuche gegen Wasser geschützt (Fig. 3).

Die Anordnung der übrigen Teile der Apparatur ist aus Fig. 2 ersichtlich, die das Gasthermometer im Ausgangszustand der Messungen zeigt. Man erkennt drei durch das Quecksilber im Hilfsmanometer M_h voneinander getrennte Volumina, nämlich 1. das Gasthermometergefäß V_g, das über die kapillaren Zuleitungen V_k', V_{z3}, V_{z2} und V_{z1} mit dem Schenkel O_L des Differentialmanometers in Verbindung steht, 2. das Kompensationsvolumen $V_1 = V_3 + V_y$, das mit O_R verbunden ist und 3. den mit dem Mantel des Gasthermometergefäßes — dieses ist doppelwandig ausgebildet — und mit dem Schenkel U des Hilfsmanometers in Verbindung stehenden Raum. Sämtliche drei Volumina können durch Ablassen des Quecksilbers im Hilfsmanometer M_h miteinander verbunden und dann jederzeit evakuiert und mit demselben Gas von demselben Druck gefüllt werden. Da dieser nur mit einer Unsicherheit von $\pm 0{,}5$ Torr bekannt zu sein braucht, genügt zu dessen Messung ein einfaches Quecksilberbarometer M_a. Die Größe der unter 1. und 2. genannten Volumina, ausgenommen V_g, V_k' und V_{z3}, ist von den Ständen des Quecksilbers in den etwa 0,9 mm weiten Kapillaren bei E_h, E_g, L, R und E_{dm} sowie in geringem Maße vom Innendruck abhängig und kann daher wenig variieren. Kleine Abweichungen von den Normalständen lassen sich an Glasskalen mit Millimeterteilung sehr genau feststellen und berücksichtigen. Die Begrenzung derselben Volumina durch die nahezu ebenen Quecksilberoberflächen in den Schenkeln O_L und O_R des Differentialmanometers ist so scharf, daß eine Reproduzierbarkeit von wenigen zehntel Kubikmillimetern bei gasvolumetrischen Volumenbestimmungen erreicht wird. Das bedeutet einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der

randwinkelabhängigen Volumenbegrenzung bei Gasthermometern, die an weite Barometerrohre angeschlossen sind.

Fast sämtliche Teile der Apparatur sind aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt. Lediglich das doppelwandige Gasthermometergefäß mit dem Innenvolumen V_g (≈ 21 cm³) und der anschließenden Kapillare von 50 cm Länge und 0,4 mm lichter Weite, deren unterer Teil ebenfalls doppelwandig ausgeführt ist, bestehen aus reinem Quarzglas (Herasil I) der Firma Heraeus/Hanau. An der Quarzkapillare des Gasthermometergefäßes ist bei *a* mittels einer Reihe von Übergangsgläsern eine Glaskapillare angeschmolzen. Diese ist ihrerseits bei *b* mit der übrigen Glasapparatur verbunden. Die anschließende U-förmige Kapillare *c* — rechter Schenkel etwas enger als linker — mit dem Vorratsgefäß K_6 dient dem Zweck, das Kapillarvolumen zwischen den Marken *3*, *4* und E_h einschließlich des Volumens der Schmelzstelle *b* mit Quecksilber ausmessen zu können. Die erforderlichen Kittungen zwischen Metall und Glas an der Verbindung (bei Marke *2*) zum Mantel des Gasthermometergefäßes und am Differentialmanometer sind mit weißem Siegellack ausgeführt und mit einer dicken Paraffinschicht überzogen*. Alle temperaturempfindlichen Teile des Gasthermometers mit Ausnahme des eigentlichen Thermometergefäßes und der anschließenden Kapillare V_k' befinden sich in einem Wasserthermostaten (etwa 100 Liter Inhalt), dessen Temperatur — zugleich Bezugstemperatur T_b — mit Hilfe eines empfindlichen Quecksilberkontakt-Thermometers in Verbindung mit einem elektronischen Relais und einer Rührvorrichtung bei 25 °C auf $\pm 0{,}002$ °C konstant gehalten wird. Zur Temperaturmessung dienen zwei in hundertstel Grade geteilte Quecksilberthermometer, die an die internationale Temperaturskale (Platinskale) angeschlossen sind. Ihre Temperaturangabe gilt für die gasthermometrische Messung als vorläufige Bezugstemperatur T_b, die, wie bereits gezeigt wurde (S. 64), bei den endgültigen Meßergebnissen durch die per definitionem festgelegte Temperatur des normalen Eisschmelzpunktes $T_0 = 273{,}15°$ K ersetzt wird. Außerhalb des Thermostaten befinden sich auch die abnehmbaren Vorratsgefäße für Quecksilber K_1 bis K_5. Sie sind an ein Leitungssystem angeschlossen (in Fig. 2 nicht gezeichnet), in dem der Gasdruck (Stickstoff) zwischen 0 und 2 atm verändert werden kann, so daß es möglich ist, je nach Bedarf Quecksilber ein- oder ausfließen zu lassen. Gegen den das Thermometergefäß umgebenden elektrischen Ofen sind die Vorratsgefäße durch wassergekühlte Schutzmäntel (in Fig. 2 nicht gezeichnet) thermisch isoliert, so daß sie sich stets auf Raumtemperatur von 20 bis 23 °C befinden.

* Diese Art der Kittung hat sich unter Wasser bestens bewährt. Eine zunächst angewendete Araldit-Kittung (kalthärtend) mit Wachsüberzug gab wegen der Diffusion von Wasser zu Störungen Anlaß.

Zur Messung der Temperaturen längs der Quarzglaskapillare V_k' dienen elf Platin-Platinrhodium-Thermoelemente (T_1 bis T_{11}), die in einem Schutzrohr aus Quarzglas fest montiert sind, das dieselben Dimensionen hat wie das Umhüllungsrohr von V_k'. Die Lötstellen dieser Elemente sind nicht gleichmäßig über die ganze Länge von V_k' verteilt, sondern so, daß sie im Bereich des stärksten Temperaturgefälles zahlreicher sind.

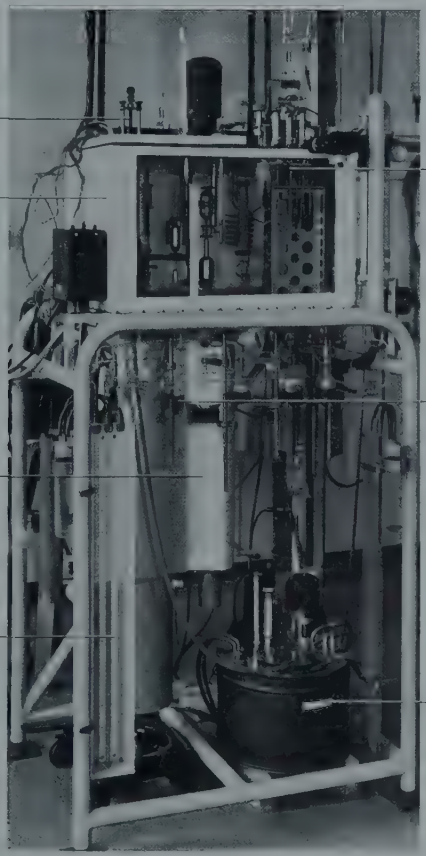


Fig. 4. Vorderansicht des Gasthermometers

Einen besonderen Vorteil der Neukonstruktion bildet die doppelwandige Ausführung des Gasthermometergefäßes. Sie ermöglicht ein direktes Eintauchen in die zu untersuchenden Metallschmelzen, ohne daß eine Druckdeformation des Innengefäßes zu befürchten ist. Da außerdem im Mantel und im Inneren derselbe Gasdruck mit derselben Gasart hergestellt wird, sind auch Diffusionseffekte vollständig ausgeschaltet.

Fig. 4 vermittelt einen Eindruck von dem Aufbau der Gesamtapparatur.

4. Durchführung der Versuche

a) Gasfüllung. Es sei zunächst angenommen, daß die einzelnen Teile der Apparatur in der in Fig. 2 dargestellten Weise mit Quecksilber gefüllt sind. Um eine neue Gasfüllung vorzunehmen, werden zunächst die Hähne H_7 und H_8 geschlossen, H_{10} geöffnet und das Quecksilber aus dem Hilfsmanometer M_h abgelassen. Da nunmehr eine Verbindung zwischen allen Teilen der Apparatur besteht, ist es möglich, diese zu evakuieren, wobei sich das Gasthermometergefäß bereits auf hoher Temperatur befinden kann. Wegen des großen Strömungswiderstandes in der Verbindungskapillare zu V_g ist auch nach Stunden noch kein hohes Vakuum in diesem Volumen zu erreichen. Reste von Fremdgasen können daher nur durch mehrmaliges Spülen mit demjenigen Gas beseitigt werden, das für die späteren Messungen vorgesehen ist. Wenn dies geschehen ist, wird der vorgesehene Ausgangsdruck p_a angenähert eingestellt.

Die Gasverbindung über M_h kann erst geschlossen werden, wenn sich V_g auf der zu messenden Temperatur befindet. Wegen der verschieden starken Kompression des Gases in V_g (≈ 21 cm³) und V_3 (≈ 60 cm³) beim Ansteigen des Quecksilbers in den Schenkeln des Hilfsmanometers, muß vorher der Quecksilberstand bei E_{dm} in festgelegter Weise erniedrigt werden, um zu erreichen, daß die Quecksilberstände im Ausgangszustand der Messung nur wenig von den Normalständen bei E_g, L, R und E_{dm} abweichen.

b) Gasthermometrische Messung. Die eigentliche Messung beginnt, sobald das Gasthermometergefäß konstante Temperatur angenommen hat. Bei Erstarrungs- und Schmelzpunkten ist dies im allgemeinen 5 bis 7 min nach dem Beginn des Erstarrens oder Schmelzens der Fall. Zunächst wird durch Veränderung der Quecksilberstände in der Kapillare bei E_g und im Gefäß V_a annähernde Druckgleichheit am Hilfsmanometer M_h eingestellt. Nach dem Öffnen der Hähne H_7 und H_8 wird alsdann eine Feinabgleichung der Drucke oberhalb O_R und O_L mit Hilfe des Differentialmanometers M_d vorgenommen. Noch verbleibende geringe Differenzen (im allgemeinen weniger als 0,01 Torr) werden nach dem Schließen des Hahnes H_{10} an dem Teilkreis der Quecksilberpumpe P abgelesen, indem abwechselnd auf größte Aufhellung in O_R und O_L eingestellt wird. Mit der Bestimmung der Temperaturen längs der Kapillare V_K', der Temperatur T_b des Thermostaten, des Ausgangsdruckes p_a und der Ablesung der Quecksilberstände bei E_g, L, R und E_{dm} und der Wägung des Kolbens K_1 ist die Messung im Ausgangszustand abgeschlossen.

Nun wird der Druck in allen Teilen der Apparatur nach dem Schließen von H_7 und H_8 und dem Öffnen von H_{10} auf etwa die Hälfte erniedrigt,

indem man gleichzeitig aus V_m, V_4 und V_a jeweils so viel Quecksilber ausfließen läßt, daß die am Hilfsmanometer zu beobachtenden Druckdifferenzen möglichst gering bleiben. Das ist im allgemeinen mit einer Unsicherheit von wenigen Torr möglich. Sobald das Quecksilber aus V_4 ausgeflossen ist und bei E_{du} steht (Endzustand), werden die genaue Druckabgleichung, die Ablesungen und die Wägung von K_1 in derselben Weise durchgeführt wie im Ausgangszustand. Aus der Differenz der Wägungen kann das Volumen V in Gl. (4) berechnet werden.

Nun wird zur Kontrolle wieder auf den Ausgangszustand übergegangen und das Verfahren so lange wiederholt, wie es die Temperaturkonstanz des zu messenden Erstarrungs- oder Schmelzpunktes zuläßt. Da diese bei geeigneter Heizung über 30 min lang aufrechterhalten werden kann und ein Übergang zwischen zwei Zuständen 8 bis 10 min Zeit erfordert, lassen sich im Verlaufe eines Erstarrens oder Schmelzens zwei Messungen im Ausgangszustand (1) und zwei Messungen im Endzustand (2) durchführen. Die Berechnung der thermodynamischen Temperatur T geschieht zweckmäßigerweise unter Verwendung der Beobachtungswerte der Zustandsfolgen 1—2—1 oder 2—1—2.

c) Schädliches Volumen und Apparatekonstanten. Das schädliche Volumen V_s setzt sich gemäß Gl. (6) aus V_z, V_k und ε zusammen. V_z entspricht in Fig. 2 die Summe der Teilvolumina $V_{z1}+V_{z2}+V_{z3}$. Von diesen kann das Volumen $[V_{z1}]_n$ (Inhalt $\approx 0{,}57$ cm³) mit derselben Apparatur für normale Quecksilberstände bei E_g, L und O_L gasvolumetrisch auf wenige Zehntel mm³ genau bestimmt werden, wenn der Druck meßbar auf die Hälfte vermindert und V_{z1} bei Marke 4 durch Quecksilber abgesperrt wird. Letztes ist vor dem Zusammenblasen der Apparatur bei b durchführbar. $[V_{z2}]_n$ (begrenzt durch die Marken 3, 4 und normalen Quecksilberstand bei E_h; Inhalt $\approx 0{,}18$ cm³) wird durch Auswägen mit Quecksilber (vgl. S. 68) gemessen, ebenso V_{z3} (begrenzt durch die Marken 2 und 3; Inhalt $\approx 0{,}18$ cm³); letztes vor dem Zusammenblasen der Kapillaren bei b.

Um V_k [s. Gl. (7)] bestimmen zu können, ist die Kenntnis der Temperatur T_x und des Querschnitts q_x längs der Kapillare V_k' (Fig. 2) erforderlich. q_x wird als Funktion von x (Abstand von der Marke 1) durch Auskalibrieren von V_k' mit Quecksilber bestimmt, während T_x aus den Messungen mit den Thermoelementen T_1 bis T_{11} bekannt ist. Die Ermittlung des Integrals $\int_1^2 \frac{q_x}{T_x}\,dx$ geschieht zweckmäßigerweise auf graphischem Weg. Sind auch die Volumina V_1 und V_2 angenähert bekannt, so läßt sich V_k berechnen, das zusammen mit V_z (bis auf ε) das in die Bestimmungsgleichung (4) eingehende Volumen V_s ergibt.

Das auf diese Weise bestimmte V_s kann mit einem systematischen Fehler behaftet sein, da es aus mehreren Teilvolumina zusammengesetzt und die Übereinstimmung der mit Thermoelementen gemessenen Temperaturverteilung neben V_k' mit der wirklichen in V_k' nicht vollständig gewährleistet ist. Daher ist es zur Kontrolle von großem Wert, daß V_s nach einem zweiten einwandfreien Verfahren durch eine einzige Messung unmittelbar bestimmt und — falls sich Abweichungen ergeben — eine Korrektion an den nach dem ersten Verfahren ermittelten V_s-Werten angebracht werden kann. Zu diesem Zweck wird nach dem Abschluß aller gasthermometrischen Messungen in das Umhüllungsrohr von V_k' (Fig. 2) bei der Marke 1 ein Loch geblasen. Durch dieses wird die Kapillare bei oder in der Nähe von 1 zugeschmolzen (V_g unter Vakuum). Nun wird unter denselben Versuchsbedingungen wie früher — lediglich die Verbindung zu V_g ist bei 1 unterbrochen — eine Messung bei dem bereits untersuchten Fixpunkt vorgenommen. Wie man leicht einsieht, ergibt sich V_s direkt aus der aus V_m bei bekannter Druckverminderung ausgeflossenen Quecksilbermasse. Ein Vergleich mit dem gleichzeitig nach dem ersten Verfahren gemessenen und berechneten V_s liefert die Korrektion ε.

Das Volumenverhältnis d [Gl. (5)] setzt sich zusammen aus $V_1 = V_3 + V_y$ (≈ 60 cm³) und $V_2 = V_3 + V_4 + V_y$ (≈ 120 cm³). $[V_y]_n$ (begrenzt durch normale Quecksilberstände bei R, E_{d0} und durch O_R; Fig. 2) kann in Zusammenhang mit V_{z1} gasvolumetrisch bestimmt werden, während $[V_3]_n$ (begrenzt durch normale Quecksilberstände bei E_{d0} und E_{dm}) und $[V_4]_n$ (begrenzt durch normale Quecksilberstände bei E_{dm} und E_{du}) durch Auswägen mit Quecksilber leicht zu ermitteln sind (über die Berücksichtigung des Druckeinflusses auf die Gefäßvolumina V_3 und V_4 vgl. 5b).

Das Produkt $[T_b \cdot V_{g0} \cdot d]_n$ in der Bestimmungsgleichung (4) kann experimentell durch eine Messung am normalen Eisschmelzpunkt bestimmt werden. Wird der so ermittelte Wert den gasthermometrischen Messungen zugrunde gelegt, so werden auch systematische Fehler weitgehend ausgeschaltet, mit denen die Größen des obigen Produktes bei der Einzelbestimmung behaftet sein können. Selbstverständlich ist es notwendig, die Temperaturabhängigkeit von V_g (kubischer Ausdehnungskoeffizient γ) und geringe Abweichungen von der Normaltemperatur $[T_b]_n$ bei den einzelnen gasthermometrischen Messungen zu berücksichtigen.

Letzten Endes wird bei der Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens zur Ausschaltung systematischer Fehler dasselbe erreicht, was schon durch Gl. (10) ausgedrückt ist. Die einzige Größe, die sich nicht mit der Apparatur selbst bestimmen läßt und deren Fehler systematisch in alle gasthermometrischen Messungen eingeht, ist der kubische thermische Ausdehnungskoeffizient γ des Quarzglases.

5. Berichtigungen

Der durch die Beziehung (4) gegebenen Bestimmungsgleichung für die thermodynamische Temperatur liegen — abgesehen von der Konstanz der Gasmasse (s. Teil II, 6, b) — folgende Voraussetzungen zugrunde: Vollkommene Druckgleichheit in allen Teilen des Gasthermometers im Ausgangs-(1) und Endzustand (2) der Messungen; Druckunabhängigkeit der Gefäßvolumina; Konstanz des Volumens V_z und der Bezugstemperatur T_b für zusammengehörende Zustände 1 und 2; Gültigkeit des idealen Gasgesetzes für die im schädlichen Volumen V_k' befindliche Gasmasse; Unabhängigkeit des Gasdruckes im Schwerefeld von der Höhe. Diese Voraussetzungen sind im allgemeinen nicht vollständig erfüllt, so daß die folgenden Korrektionen berücksichtigt werden müssen.

a) Korrektion auf Druckgleichheit. Die der Gl. (4) zugrunde liegende Druckgleichheit am Differentialmanometer läßt sich experimentell nicht beliebig genau herstellen, sondern es bleibt im allgemeinen eine Druckdifferenz Δp bis zu 0,01 Torr (s. 4b) bestehen. Zur Reduktion auf Druckgleichheit ist an einem Volumen V beim Druck p eine Korrektion vom Betrage $\frac{\Delta p}{p} \cdot V$ anzubringen.

b) Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Volumina. Das aus der ausgeflossenen Quecksilbermasse und der Quecksilberdichte bei T_b zu berechnende Volumen V [s. Gl. (4)] muß wegen der Änderung des Druckes in V_m beim Übergang vom Ausgangs- zum Endzustand korrigiert werden. Auch bei der Berechnung von V_1 und V_2 ist der Druckeinfluß auf die Gefäßvolumina V_3 und V_4 zu berücksichtigen. Die Druckkoeffizienten $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ der entsprechenden Gefäße sind experimentell bestimmbar und liegen bei $5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Torr}^{-1}$.

c) Korrektion wegen der Verschiedenheit des Volumens V_z im Ausgangs- und Endzustand. An dem aus der Quecksilbermasse berechneten Volumen V muß eine weitere Korrektion angebracht werden, da nach Gl. (2) V_z für beide Zustände gleichgesetzt ist. Beim Übergang vom Ausgangs- zum Endzustand wird V_z bei L im allgemeinen durch verschiedene Quecksilberstände L_1 und L_2 begrenzt sein. Um auf gleiche Begrenzung umzurechnen, muß an V noch eine Korrektion angebracht werden, die dem Betrage nach dem Kapillarvolumen zwischen L_1 und L_2 gleich ist.

Die vorausgesetzte Konstanz der Badtemperatur T_b im Ausgangs- und Endzustand ist bei der Versuchsanordnung hinreichend erfüllt, so daß eine entsprechende Korrektion entfallen kann.

d) Korrektion wegen der Abweichung der Gasmasse im Volumen V_k' vom idealen Verhalten. Da die Abweichung vom idealen Gasgesetz für

die im schädlichen Volumen V_k' enthaltene Gasmasse nicht berücksichtigt ist, muß für schwere Gase wie Xenon, Kohlendioxyd und Krypton an der Temperatur T eine entsprechende, dem Druck p_a proportionale Korrektion angebracht werden, die z.B. für die bei der Goldpunktbestimmung vorhandene mittlere Temperaturverteilung und einen Ausgangsdruck von 760 Torr $-0{,}03$ Grad nicht überschreitet. Für Argon und Stickstoff kann diese Korrektion vernachlässigt werden.

c) Korrektion wegen der Abhängigkeit des Gasdruckes im Schwerefeld von der Höhe. Geht man davon aus, daß am Differentialmanometer der Druck p vorhanden ist, so herrscht in jedem Volumen, das sich nicht in Höhe des Differentialmanometers befindet, ein von p verschiedener Druck. Der hierdurch an der Temperatur verursachte Fehler kann unter Zugrundelegung des idealen Gasgesetzes für die Abhängigkeit der Gasdichte von Temperatur und Druck berechnet werden. Für den Fall, daß der Druck beim Übergang vom Ausgangs- zum Endzustand halbiert wird, ergibt sich als Korrektion

$$\Delta T = \frac{T_b V_g}{V - V_s} \frac{g}{R} \left[\left(1 + \frac{1}{u}\right) \frac{2h_2 - 2h_1 - h_v}{T_b} + \frac{1}{u} \frac{h_s}{T_b} + \int_0^{h_g} \frac{dh}{T(h)} \right] M \qquad (11)$$

(R = Gaskonstante; M = Molekulargewicht; g = Erdbeschleunigung.)

h_v, h_1, h_2, h_s und h_g sind die Höhenunterschiede zwischen den Ringschneiden des Differentialmanometers und den Schwerpunkten der Volumina V, V_1, V_2, V_s und V_g. u ist das Volumenverhältnis $\frac{V - V_s}{V_s}$.

Für eine zu messende Temperatur und konstante Temperaturverteilung im Volumen V_k' ist die Korrektion dem Molekulargewicht des verwendeten Gases proportional. Die Größe dieser Korrektion, die anscheinend bei manchen früheren gasthermometrischen Messungen vernachlässigt worden ist, beträgt am Goldpunkt für N_2 + 0,06 Grad und bei Gasen mit hohem Molekulargewicht, z.B. Xenon, bis + 0,3 Grad. Eine ähnliche Korrektion muß an dem gasvolumetrisch bestimmten Gefäßvolumen V_g angebracht werden.

f) Knudsen-*Effekt.* Siehe Teil II, 6, a, η.

6. Auswertung der Versuche

Um die Auswertung der Messungen zu erleichtern, wurden zweckmäßigerweise in Gl. (4) für alle Größen Normalwerte eingesetzt, so daß sich für T ein Normalwert der Temperatur T_n ergibt. In diesem Falle kann Gl. (4) umgeformt werden in die Beziehung

$$T = T_n \left(1 + \sum_i \varepsilon_i\right), \qquad (12)$$

in der die Abweichungen der beobachteten Größen von den Normalwerten und sonstige Berichtigungen als kleine Korrektionen ε_i erscheinen.

Schlußbemerkungen

Die beschriebene Apparatur ist, wie man leicht einsieht, ohne jede Veränderung auch als Gasthermometer konstanten Volumens oder konstanten Druckes verwendbar. Wenn auch den Messungen bei konstanter Gefäßtemperatur der Vorzug gegeben wird, so bieten doch die beiden erstgenannten Verfahren eine wertvolle Kontrollmöglichkeit, insbesondere im Hinblick auf das Erkennen systematischer Fehler.

Die Frage der Genauigkeit, die mit dem neuen gasthermometrischen Verfahren erreicht werden kann, wird bei der Veröffentlichung der Meßergebnisse eingehend diskutiert werden. Sie beträgt etwa 0,1 Grad am Goldpunkt.

Literatur

[*1*] Barus, C.: U.S. Geol. Survey Bull. 54 (1889). — Rapports présentés au Congrès International de Physique 1900, Bd. I, S. 148. — [*2*] Blaisdell, B.E., and J. Kaye: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, S. 127. New York 1941. — Oishi, J., M. Awano and T. Mochizuki: J. Phys. Soc. Japan **11**, 311 (1956). — [*3*] Day, A.L., and J.K. Clement: Amer. J. Sci. **26**, 405 (1908). Day, A.L., R.B. Sosman and E.T. Allen: Amer. J. Sci. **29**, 93 (1910). — [*4*] Day, A.L., and R.B. Sosman: High Temperature Gas Thermometry, Carnegie Institute, Washington 1911. — [*5*] Harker, J.A.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 343 (1904). — [*6*] Holborn, L., u. A.L. Day: Ann. Phys., Lpz. (3) **68**, 817 (1899). Holborn, L., u. S. Valentiner: Ann. Phys., Lpz. (4) **22**, 1 (1907). — [*7*] Jacquerod, A., et F.L. Perrot: Arch. Sci. phys. nat. (4) **20**, 28, 128, 454, 506 (1905). — [*8*] Moser, H., C. Tingwaldt u. U. Stille: Optik **4**, 463 (1949). Hoffmann, F.: Z. angew. Phys. **2**, 89 (1950). Groot, W. de: Physica, Haag **16**, 419 (1950). Henning, F.: Temperaturmessung. Leipzig 1955. — [*9*] Moser, H.: Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 2, p. 103. New York 1955. — [*10*] P. V. Com. int. Poids Més. (2) **21**, T 30 (1948); siehe auch J. Otto, Arch. techn. Messen **5**, 210—211 (1953).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 76—91 (1957)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. II

Bestimmung des Goldpunktes

Von

H. Moser, J. Otto und W. Thomas

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. September 1956)

Die thermodynamische Temperatur des Goldpunktes wird mit der neuen gasthermometrischen Methode konstanter Gefäßtemperatur (s. Teil I) gemessen. Eine wesentliche Verbesserung gegenüber allen bisherigen Messungen besteht außerdem darin, daß das doppelwandige Thermometergefäß aus Quarzglas vollständig in schmelzendes Gold eintaucht, wodurch beste räumliche Temperaturkonstanz erzielt wird. Systematische Fehler werden weitgehend ausgeschaltet oder erfaßt durch folgende Variationen der Versuchsbedingungen: Verwendung verschiedener Füllgase N_2, Ar, CO_2, Kr und Xe; Messung sowohl des Erstarrungs- als auch des Schmelzpunktes bei verschiedenen Ausgangsdrucken, so daß eine Extrapolation auf den Druck Null (idealer Gaszustand) auch ohne Kenntnis der zweiten Virialkoeffizienten der Gase möglich ist; Kontrollversuche nach der Methode konstanten Volumens und konstanten Druckes mit derselben Apparatur.
Für den Goldpunkt ergab sich: $t_{Au} = 1064{,}76 \pm 0{,}1$ °C oder $T_{Au} = 1337{,}91 \pm 0{,}1$ °K.

1. Einleitung

Die Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Gold (Goldpunkt) ist für die internationale Temperaturskale von fundamentaler Bedeutung, da sie als einzige Bezugstemperatur den optischen Temperaturmessungen zugrunde gelegt wird, die bei dieser Temperatur beginnen. Gleichzeitig bildet der Goldpunkt die obere Grenze des mit elektrischen Meßgeräten zu verwirklichenden Bereichs der internationalen Temperaturskale.

Der Wert des Goldpunktes ist seit 1927 international zu 1063 °C festgelegt und zwar insbesondere auf Grund der Ergebnisse der in den Jahren 1901 und 1910 durchgeführten Messungen von Holborn und Day [*6*] und von Day und Sosman [*3*], die bis auf 1,1 Grad miteinander übereinstimmen.

In den letzten Jahren sind begründete Zweifel an der Zuverlässigkeit des international festgelegten Wertes für den Goldpunkt aufgetreten. Der Unterschied zwischen dem experimentell ermittelten und dem aus Atomkonstanten berechneten Wert für die Konstante σ (und damit auch c_2) kann sowohl durch Fehler bei der Strahlungsmessung als auch

durch fehlerhafte Temperaturwerte erklärt werden. Sieht man die Strahlungsmessungen als richtig an, so müßte der bisherige Wert für den Goldpunkt um etwa 5 bis 6 Grad erhöht werden, um vollständige Übereinstimmung zwischen den beiden σ-Bestimmungen zu erreichen.

Eine Neubestimmung des Goldpunktes war daher vordringlich, zumal keine Messungen aus der Zeit nach 1910 vorlagen. Da die Abweichungen der früheren Werte verschiedener Beobachter voneinander nur durch nicht erkannte systematische Fehler zu erklären waren, erschien es besonders wichtig, durch Wahl einer neuen Meßmethode und durch zahlreiche Variationen der Versuchsbedingungen derartige Fehler weitgehend auszuschließen. Die gegen Ende der Messungen erschienene Arbeit von Oishi, Awano und Mochizuki [8] ergab nach der Methode konstanten Volumens und ohne wesentliche Variation der Versuchsbedingungen für den Goldpunkt einen Wert von 1063,7 °C.

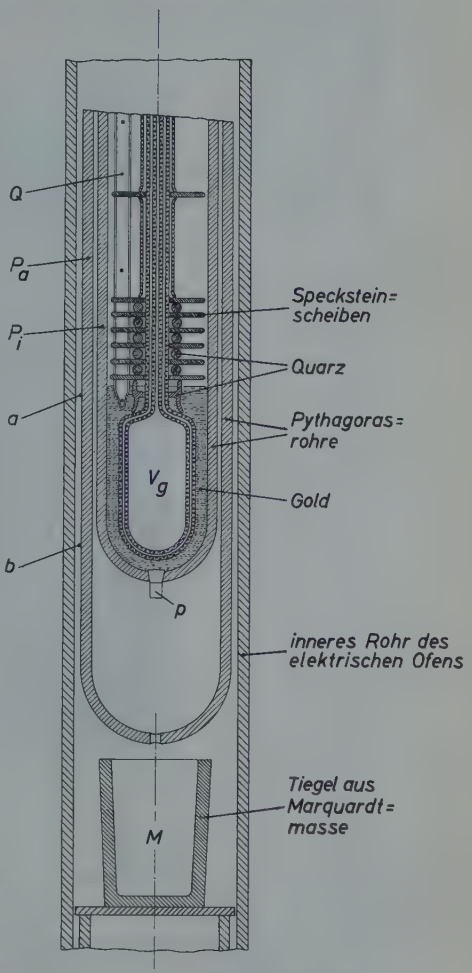


Fig. 1. Anordnung des Thermometergefäßes bei der Goldpunktbestimmung

2. Experimentelles

Die Meßmethode konstanter Gefäßtemperatur ist in Teil I ausführlich beschrieben worden.

Fig. 1 zeigt die Lage des Gasthermometergefäßes V_g im elektrischen Ofen im Zustand der Messung, bei dem dieses Gefäß allseitig von einem Goldmantel von mindestens 4,5 mm Dicke umgeben ist. Das innere Pythagorasrohr P_i ist am oberen Ende mit dem Ring R (Fig. 2) einer Schraubvorrichtung verbunden, die durch den Wasserthermostaten nach oben führt (Teil I, Fig. 4) und eine vertikale Verschiebung von P_i bis zu 8 cm ermöglicht. Das äußere Pythagorasrohr P_a ist fest in den elektrischen Platinbandofen eingebaut (in Fig. 1 ist nur das innerste Rohr dieses Ofens gezeichnet). Um das geschmolzene Gold am Ende einer

Meßreihe zu entfernen, wird P_i so weit gesenkt, bis der Pfropfen p (Marquardtsche Masse) mit P_a zur Berührung kommt, so daß er bei weiterem Senken aus seinem Sitz herausgedrückt wird. Das Gold fließt alsdann von P_i in den Tiegel M, in dem es nach Abkühlung erstarrt.

Zur Vorbereitung einer neuen Meßreihe wird der Goldregulus (etwa 1 kg) in das mit dem Pfropfen p verschlossene Rohr P_i gebracht. Dieses

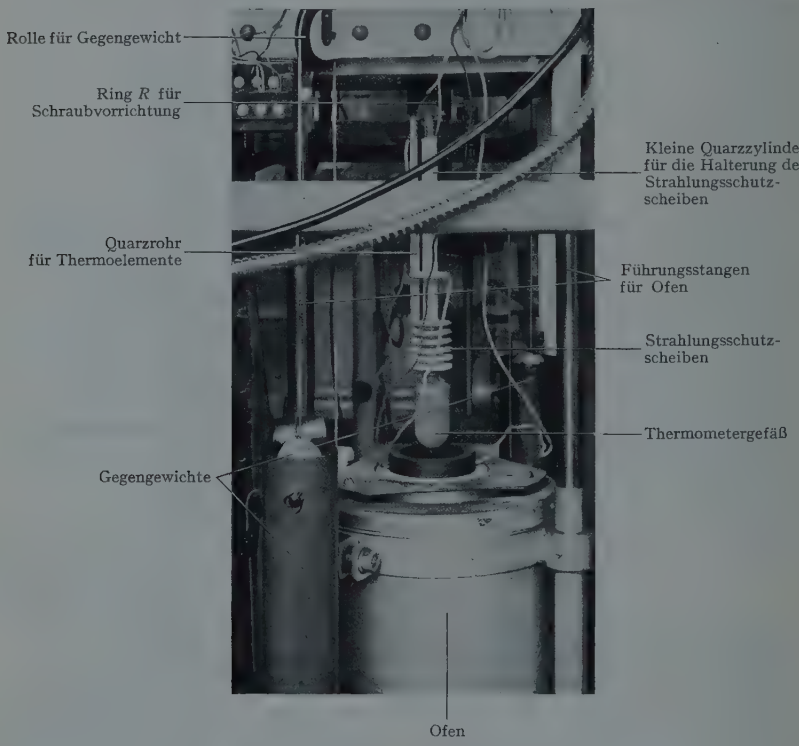


Fig. 2. Seitenansicht des Gasthermometers

wird über das Gasthermometergefäß geschoben und mittels Madenschrauben an dem Ring R (Fig. 2) der Schraubvorrichtung befestigt, die vorher so weit gesenkt wurde, daß sich der Regulus unterhalb von V_g befindet. Alsdann wird der Platinbandofen mit dem Pythagorasrohr P_a über P_i geschoben. Mittels Führungsstangen, die am Boden des Wasserthermostaten befestigt sind, ist dieser Ofen zum Thermometergefäß zentriert. Sein Gewicht wird durch Gegengewichte kompensiert (Fig. 2). Wenn das Gold geschmolzen ist, wird P_i so weit gehoben, bis das Thermometergefäß, wie in Fig. 1 gezeichnet, in Gold eintaucht.

Um den Wasserthermostaten gegen den elektrischen Ofen abzuschirmen, ist zwischen beiden ein flacher Kühlkörper eingeschaltet, durch den

Wasser von 20 °C strömt. Ein weiterer vertikaler Kühlkörper als Strahlungsschutz gegen die übrigen Teile der Apparatur ist in Fig. 4, Teil I zu erkennen.

Die Temperaturverteilung im schädlichen Volumen zwischen Gold und Wasserbad wird mit 11 Platin-Platinrhodium-Thermoelementen gemessen, die in dem Quarzglasrohr Q (Fig. 1) untergebracht sind (vgl. auch Teil I, S. 69). Die Strahlungsschutzscheiben aus Speckstein bewirken, daß die Temperatur oberhalb des Goldes zunächst nur langsam abfällt.

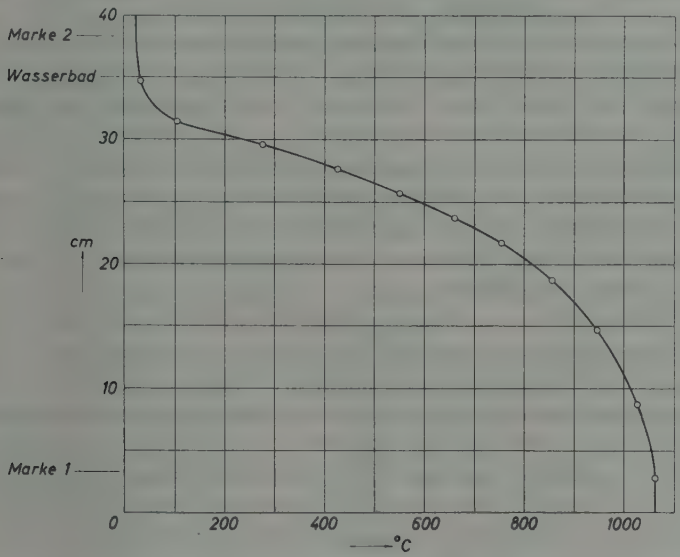


Fig. 3. Temperaturverteilung im schädlichen Volumen zwischen Thermometergefäß und Wasserbad (Abstand von der Mitte des Thermometergefäßes)

Fig. 3 gibt die mittlere Temperaturverteilung längs des schädlichen Volumens zwischen Gasthermometergefäß und Wasserbad wieder. Die Korrektion des Goldpunktes wegen dieses Volumens beträgt etwa 5 Grad. Wegen der Abweichung von der mittleren Temperaturverteilung, die bei jeder Einzelmessung bestimmt wird, schwankt diese Korrektion von Versuch zu Versuch (Schmelz- und Erstarrungspunkt) um etwa $\pm 0{,}1$ Grad.

Während der Versuche befindet sich das Thermometergefäß wenig oberhalb der Mitte des 60 cm hohen Platinbandofens. Die Temperaturen an der äußeren Oberfläche des Rohres P_a (Fig. 1) werden bei a und b mit zwei Thermoelementen gemessen und dienen zur Regelung der Heizleistung des elektrischen Ofens. Diese wird so bemessen, daß die Temperaturen vor dem Schmelzen oder Erstarren des Goldes um 0,5 bis 1 Grad/min steigen oder fallen. Auf diese Weise wird eine Konstanz des Goldpunktes von 0,01 Grad während einer Zeit von 35 min erhalten, was mit Hilfe des Gasthermometers selbst festgestellt werden kann. Während

des Schmelzens oder Erstarrens unterscheiden sich die bei a und b gemessenen Temperaturen um höchstens 2 Grad; sie liegen aber beim Schmelzen bis zu 10 Grad höher und beim Erstarren bis zu 10 Grad tiefer als der Goldpunkt. Trotz dieser großen Unterschiede stimmen, wie später gezeigt wird, Schmelz- und Erstarrungspunkt im Mittel auf 0,01 Grad miteinander überein, was beweist, daß der Ofeneinfluß genügend ausgeschaltet und das verwendete Gold sehr rein ist.

3. Apparate- und Stoffkonstanten

Das doppelwandige Gasthermometergefäß besteht aus reinstem Quarzglas (Herasil I der Firma Heraeus in Hanau). Seine thermische Ausdehnung wurde nach einer Absolutmethode an einem 12 cm langen Rohr von 4,5 mm äußerem Durchmesser, das aus demselben Material hergestellt war, bestimmt. Dieses wurde vor der Messung 8 Std bei 1080 °C gealtert. Für den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 1060 °C ergab sich ein Wert von $(0{,}550 \pm 0{,}015) \cdot 10^{-6}$ Grad^{-1}, dem ein mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient $\gamma = (1{,}650 \pm 0{,}045) \cdot 10^{-6}$ Grad^{-1} entspricht.

Das Volumen V_g des Gasthermometergefäßes nahm nach der ersten achtstündigen Alterung bei 1080 °C um 0,13% zu, blieb aber dann während aller Versuche ziemlich genau auf dem Mittelwert 21,1120 cm³ bei der Bezugstemperatur $T_b = 298{,}13$ °K. Die Abweichungen von diesem Wert wurden nach jedem Meßtag gasvolumetrisch bestimmt. Sie lagen bis auf zwei Ausnahmen innerhalb der Unsicherheit dieser Bestimmung von $\pm 0{,}002\%$. Nur in zwei von 12 Fällen wurden Abweichungen nach unten von 0,003 und 0,004% festgestellt und berücksichtigt.

Die genaue Kenntnis von V_g ist für die Bestimmung des Goldpunktes nicht erforderlich, da V_g bei der Verknüpfung der Messungen am Gold- und Eispunkt eliminiert wird (vgl. Teil I, S. 64). Ähnliches gilt auch für die Bezugstemperatur T_b sowie für die übrigen Volumina des Gasthermometers und deren Druckkoeffizienten, die hier nur der Vollständigkeit halber angegeben werden (der Index n bezieht sich auf die „Normalwerte"; hierüber vgl. Teil I, 4, c).

$$[T_b]_n = 24{,}980\,^{\circ}\mathrm{C} = 298{,}130\,^{\circ}\mathrm{K},$$
$$[V_{z1}]_n = 0{,}5716\ \mathrm{cm}^3,$$
$$[V_{z2}]_n = 0{,}1833\ \mathrm{cm}^3,$$
$$V_{z3} = 0{,}1833\ \mathrm{cm}^3,$$
$$V_k' = 0{,}0438\ \mathrm{cm}^3,$$
$$[V_y]_n = 0{,}4500\ \mathrm{cm}^3,$$
$$[V_3]_n = 59{,}5038\,(1 + 5{,}60 \cdot 10^{-8} \cdot p)\ \mathrm{cm}^3 \quad (p \text{ in Torr}),$$
$$[V_3 + V_4]_n = 119{,}5079\,(1 + 5{,}52 \cdot 10^{-8} \cdot p)\ \mathrm{cm}^3,$$
$$V_m = 22{,}9\ \mathrm{cm}^3;\ \text{Druckkoeffizient } 5{,}15 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{Torr}^{-1}.$$

Das verwendete Gold war als analysenreine Qualität von der Firma Heraeus in Hanau geliefert worden. Eigene spektralanalytische Untersuchungen ergaben einen Silbergehalt von 0,0011% und einen Kupfergehalt von 0,0006%. Andere Verunreinigungen waren spektroskopisch nicht nachweisbar. Die gute Übereinstimmung zwischen Erstarrungs- und Schmelzpunkt bis auf 0,01 Grad beweist ebenfalls den hohen Reinheitsgrad des verwendeten Goldes.

Die Füllgase Argon, Krypton, Xenon und Kohlendioxyd enthielten nur sehr geringe Verunreinigungen von weniger als 0,1%, während der verwendete Stickstoff einen Argongehalt bis zu 0,2% aufwies. Derartige Verunreinigungen sind für die gasthermometrischen Messungen ohne praktische Bedeutung.

Die zweiten Virialkoeffizienten $\varkappa_t$ in der Zustandsgleichung $PV = A + \varkappa_t P + C_t P^2$ sind von W. THOMAS [9] aus den bei mittleren Temperaturen vorliegenden Beobachtungsdaten mit Hilfe des LENNARD-JONES-Potentials bis 1200 °C berechnet worden. Folgende Zahlenwerte für $\varkappa_t$ in Amagat-Einheiten ($PV = 1$ bei 0 °C und 1 atm) sind bei der Berechnung der Goldpunkte in Tabelle 2 verwendet worden.

Tabelle 1

Gas	$\varkappa_0 \cdot 10^5$	$\varkappa_{25} \cdot 10^5$	$\varkappa_{1063} \cdot 10^5$
Stickstoff	− 46,4	− 20,9	+ 143
Argon	− 97,0	− 71,6	+ 106
Kohlendioxyd	− 691	− 555	+ 106
Krypton	− 281,1	− 234,2	+ 116
Xenon	− 678,3	− 584,6	+ 121

Der Einfluß des dritten Virialkoeffizienten C_t auf die Messungen am Goldpunkt kann bei Ar, N_2 und Kr vernachlässigt werden, da er kleiner als 0,01 Grad ist. Nur bei Xe und CO_2 wird dieser Betrag wenig überschritten, so daß geringfügige Korrektionen erforderlich sind, die mit Hilfe der Werte $C_{25} = -34 \cdot 10^{-6}$ (Xe) und $C_{25} = -15 \cdot 10^{-6}$ (CO_2) berechnet und bei den Zahlenwerten der Tabelle 2 berücksichtigt wurden.

4. Meßergebnisse

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse aller Einzelmessungen des Goldpunktes nach der Methode konstanter Gefäßtemperatur für jedes der verwendeten Füllgase (geordnet nach steigendem Atom- oder Molekulargewicht). Bei jeder Versuchsnummer ist angegeben, ob das Meßergebnis aus der Zustandsfolge 1—2—1(a) oder 2—1—2(b) berechnet wurde (vgl. Teil I, 4, b).

Aus den Abweichungen Δt vom Gesamtmittelwert wird ein mittlerer zufälliger Fehler der Einzelmessung von $\pm 0{,}07$ Grad berechnet. Man erhält

Tabelle 2

Beobachtungstag (1956)	Erstarrungspunkt				Schmelzpunkt				Mittel aus Erstarrungs- und Schmelzpunkt °C
	Vers. Nr.	p_a Torr	t_{Au} °C	Δt Grad	Vers. Nr.	p_a Torr	t_{Au} °C	Δt Grad	
				Stickstoff					
24. 1.	1	741	1064,84	+0,10	2	741	1064,81	+0,07	
	3	741	1064,76	+0,02	4	741	1064,68	−0,06	
12. 3.	35a	757	1064,70	−0,04	36a	757	1064,76	+0,02	
	35b	757	1064,70	−0,04	36b	757	1064,76	+0,02	
	Mittel:		1064,75				1064,75		1064,75
12. 3.	33a	386	1064,69	−0,05	34a	386	1064,76	+0,02	
	33b	386	1064,70	−0,04	34b	386	1064,74	0	
	Mittel:		1064,70				1064,75		1064,72
	Gesamtmittel:		*1064,73*				*1064,75*		*1064,74*
				Argon					
31. 1.	5	729	1064,74	0	6	729	1064,71	−0,03	
	7	729	1064,69	−0,05	8	729	1064,64	−0,10	
	Mittel:		1064,72				1064,68		1064,70
1. 2.	10a	342	1064,68	−0,06	9a	347	1064,64	−0,10	
	10b	342	1064,72	−0,02	9b	347	1064,66	−0,08	
					11a	347	1064,73	−0,01	
					11b	347	1064,75	+0,01	
	32	337	1064,72	−0,02					
	Mittel:		1064,71				1064,70		1064,70
	Gesamtmittel:		*1064,71*				*1064,69*		*1064,70*
				Kohlendioxyd					
23. 2.	25a	755	1064,65	−0,09	24a	755	1064,84	+0,10	
	25b	755	1064,64	−0,10	24b	755	1064,73	−0,01	
					26a	755	1064,60	−0,14	
					26b	755	1064,66	−0,08	
	Mittel:		1064,64				1064,71		1064,69
23. 2.	23a	369	1064,79	+0,05	22a	369	1064,82	+0,08	
	23b	369	1064,72	−0,02	22b	369	1064,82	+0,08	
	Mittel:		1064,76				1064,82		1064,79
	Gesamtmittel:		*1064,70*				*1064,75*		*1064,73*

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beobachtungstag (1956)	Erstarrungspunkt				Schmelzpunkt				Mittel aus Erstarrungs- und Schmelzpunkt °C
	Vers. Nr.	p_a Torr	t_{Au} °C	Δt Grad	Vers. Nr.	p_a Torr	t_{Au} °C	Δt Grad	
					Krypton				
15. 2.	12	751	1064,64	−0,10	13a	751	1064,68	−0,06	
					13b	751	1064,76	+0,02	
	14a	751	1064,74	0	15a	751	1064,80	+0,06	
	14b	751	1064,84	+0,10	15b	751	1064,80	+0,06	
14. 3.	37	745	1064,66	−0,08					
	Mittel:		1064,72				1064,76		1064,74
16. 2.	16	390	1064,76	+0,02	17a	390	1064,68	−0,06	
					17b	390	1064,65	−0,09	
14. 3.	38a	359	1064,83	+0,09					
	38b	359	1064,92	+0,18					
	Mittel:		1064,84				1064,66		1064,77
	Gesamtmittel:		*1064,77*				*1064,73*		*1064,75*
					Xenon				
2. 3.	27a	751	1064,73	−0,01	28a	751	1064,71	−0,03	
	27b	751	1064,77	+0,03	28b	751	1064,82	+0,08	
	29a	751	1064,75	+0,01	30a	739	1064,75	+0,01	
	29b	751	1064,78	+0,04	30b	739	1064,76	+0,02	
	Mittel:		1064,76				1064,76		1064,76
21. 2.	18	356	1064,65	−0,01	19a	356	1064,83	+0,09	
					19b	356	1064,85	+0,11	
	20a	356	1064,80	+0,06	21a	356	1064,82	+0,08	
	20b	356	1064,85	+0,11	21b	356	1064,83	+0,09	
	31a	403	1064,74	0					
	31b	403	1064,79	+0,05					
	Mittel:		1064,77				1064,83		1064,80
	Gesamtmittel:		*1064,76*				*1064,80*		*1064,78*
	Gesamtmittel für alle Gase . .		**1064,74**				**1064,74**		**1064,74**

etwa denselben mittleren Fehler, wenn man die Einflüsse berücksichtigt, die die zufälligen Fehler der einzelnen Meßgrößen auf das Meßergebnis haben. Der mittlere zufällige Fehler des Mittelwertes für alle Gase berechnet sich zu $\pm 0{,}01$ Grad. Diese Fehler schließen nicht die Fehler der Apparate- und Materialkonstanten ein, die in den Δt-Werten nicht zum

Ausdruck kommen, da sie in alle Messungen mit gleicher Größe und gleichem Vorzeichen eingehen (vgl. II, 6).

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Variation der Versuchsbedingungen (verschiedene Zustandsfolgen, Ausgangsdrucke p_a, Füllgase, Messung sowohl des Erstarrungs- als auch des Schmelzpunktes) keine Abweichungen ergeben, die die zufälligen Fehler wesentlich überschreiten. Dieses Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als bei CO_2 und Xe zur Reduktion auf den idealen Gaszustand Korrektionen von etwas mehr als 10 Grad bei Atmosphärendruck erforderlich waren und nicht ohne weiteres angenommen werden kann, daß die $\varkappa_t$-Werte dieser Gase bei 0 und 25 °C genauer als 1% sind.

Um von den zweiten Virialkoeffizienten der Gase gänzlich unabhängig zu werden, ist in Tabelle 3 versucht worden, aus den für verschiedene Drucke erhaltenen Ergebnissen auf den Druck Null linear zu extrapolieren, was nach Gl. (4) (Teil I) zulässig ist. Obwohl dabei von den bereits auf den idealen Gaszustand reduzierten Werten der Tabelle 2 ausgegangen wird, ist das Endergebnis der Extrapolation dasselbe wie bei der Zugrundelegung der unreduzierten Ausgangswerte. Leider werden durch das Extrapolationsverfahren die zufälligen Fehler der Ausgangswerte stark vergrößert; dafür ist dieses Verfahren gänzlich frei von Fehlern der

Tabelle 3. *Goldpunkte in Abhängigkeit vom Ausgangsdruck p_a und Extrapolation auf $p = 0$*

Gas	Erstarrungspunkt		Schmelzpunkt		Mittel aus Erstarrungs- und Schmelzpunkt
	p_a (Mittelwert) Torr	t_{Au} (Mittelwert) °C	p_a (Mittelwert) Torr	t_{Au} (Mittelwert) °C	°C
N_2	749	1064,75	749	1064,75	
	386	1064,70	386	1064,75	
	extrapoliert auf $p = 0$	*1064,65*		*1064,75*	*1064,70*
Ar	729	1064,72	729	1064,68	
	344	1064,71	347	1064,70	
	extrapoliert auf $p = 0$	*1064,70*		*1064,72*	*1064,71*
CO_2	755	1064,64	755	1064,71	
	369	1064,76	369	1064,82	
	extrapoliert auf $p = 0$	*1064,87*		*1064,93*	*1064,90*
Kr	750	1064,72	751	1064,76	
	369	1064,84	390	1064,66	
	extraploiert auf $p = 0$	*1064,96*		*1064,55*	*1064,76*
Xe	751	1064,76	745	1064,76	
	375	1064,77	356	1064,83	
	extrapoliert auf $p = 0$	*1064,78*		*1064,89*	*1064,84*
Gesamtmittel für alle Gase .		**1064,78**		**1064,77**	**1064,78**

zweiten Virialkoeffizienten. Der Gesamtmittelwert von 1064,78 °C scheint wesentlich beeinflußt zu sein von dem hohen Wert für CO_2, doch konnte kein Grund gefunden werden, der die Ausschließung dieses Wertes rechtfertigen würde.

Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Auswertverfahren in Tabelle 2 und 3 scheinen sich etwa aufzuheben. Daher wird der Mittelwert aus beiden Tabellen

$$t_{Au} = 1064{,}76 \pm 0{,}1\ °C; \qquad T_{Au} = 1337{,}91 \pm 0{,}1\ °K$$

als wahrscheinlichster Wert für die thermodynamische Temperatur des Goldpunktes nach der Methode konstanter Gefäßtemperatur angesehen (über Meßunsicherheit vgl. II, 6).

5. Kontrollmessungen nach den Methoden konstanten Volumens und konstanten Drucks

Um eine weitere Sicherheit dafür zu erlangen, daß der vorstehende Wert für den Goldpunkt nicht mit wesentlichen systematischen Fehlern behaftet ist, sind mit derselben Apparatur noch zwei Goldpunktbestimmungen nach den Methoden konstanten Volumens und konstanten Druckes durchgeführt worden, bei denen die einzelnen Meßgrößen zum Teil in sehr verschiedener Weise in die Berechnung des Goldpunktes eingehen. Die Messungen im Zustand 1 bei der bekannten Bezugstemperatur T_b wurden sowohl vor als auch nach der Erhitzung des Gasthermometergefäßes auf den Goldpunkt (Zustand 2) vorgenommen, um die Zunahme der Gasmasse infolge Gasabgabe der Gefäßwände, die sich in einer Zunahme des Druckes p_a im Zustand 1 äußert, feststellen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Abnahme der t_{Au}-Werte von *a* bis *c* ist verursacht durch eine Zunahme des Druckes p_a (Zunahme der Gasmasse durch Entgasung des

Tabelle 4

	Erstarrungspunkt °C	Schmelzpunkt °C	Mittelwert t_{Au} °C	Bezogen auf die Gasmasse (Druck p_a) im Zustand 1
A. Methode konstanten Volumens; Füllgas Argon; $p_a = 166$ Torr				
a	1065,07	1065,11	1065,09	vor der Erhitzung
b	1064,86	1064,77	1064,82	zur Zeit der Messung (linear interpoliert)
c	1064,64	1064,68	1064,66	nach der Erhitzung
B. Methode konstanten Druckes; Füllgas Stickstoff; $p_a = 723$ Torr				
a	1065,34	1065,39	1065,36	vor der Erhitzung
b	1064,96	1064,85	1064,90	zur Zeit der Messung (linear interpoliert)
c	1064,73	1064,78	1064,76	nach der Erhitzung

Quarzglases, vgl. II, 6, b) von 0,05 (A) oder 0,07 Torr (B) während des etwa $4^1/_2$stündigen Erhitzens des Gasthermometergefäßes über 1000 °C. Die unter a aufgeführten Werte liegen mit Sicherheit zu hoch, da die Gasmasse schon in der ersten Hälfte der Erhitzungsperiode zugenommen haben muß und die Messungen im Zustand 2 erst in der zweiten Hälfte dieser Periode durchgeführt wurden. Die unter b mitgeteilten Werte stellen eine obere Grenze für t_{Au} dar, da die Gasmasse im ersten Teil der Erhitzungsperiode nur mehr und nicht weniger zugenommen haben kann, als im zweiten Teil (in Tabelle 4 ist eine lineare Interpolation vorgenommen worden) und weil jede Gasadsorption nach der Abkühlung den t_{Au}-Wert erniedrigen müßte. Sieht man zunächst von einer Adsorption ab, so würden die c-Werte eine untere Grenze für t_{Au} darstellen. Läßt man eine Adsorption zu, so könnte auch diese Grenze noch unterschritten werden.

Leider sind über die Adsorption von Stickstoff und Argon an Quarzoberflächen keine Zahlenwerte bekannt. Unter der Voraussetzung, daß diese Adsorption nicht unabhängig vom Gasdruck ist, muß aus eigenen Beobachtungen (vgl. II, 6, b) geschlossen werden, daß die bei Raumtemperatur an der Oberfläche des Quarzglases adsorbierte Gasmasse hinreichend klein ist. Die untere Grenze für t_{Au} kann deshalb nicht wesentlich unterhalb der c-Werte liegen.

Aus der befriedigenden Übereinstimmung dieser Werte mit den Ergebnissen nach der Methode konstanter Gefäßtemperatur kann derselbe Schluß gezogen werden.

6. Meßunsicherheit; systematischer Fehler

a) Systematischer Fehler der Apparate- und Materialkonstanten. Für die Beurteilung der Unsicherheit des nach der Methode konstanter Gefäßtemperatur erhaltenen Mittelwerte von t_{Au} (s. S. 82/83) kommen im wesentlichen nur die Fehler der Apparate- und Materialkonstanten in Betracht, die in alle Messungen mit gleicher Größe und gleichem Vorzeichen eingehen.

Der Einfluß dieser Fehler auf den Goldpunkt kann am besten mit Hilfe der Bestimmungsgleichung

$$\left.\begin{aligned} T = \frac{T_b \cdot V_{g0} \cdot d}{V - V_s \cdot d} \left[1 + \left(\varkappa_b \frac{T_0}{T_b} - \varkappa_t \frac{T_0}{T}\right)(1 + \varkappa_0)\left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) P_a\right] \times \\ \times \left[(1 + \gamma(T - T_0)\right] \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

beurteilt werden, die aus Gl. (4) (s. Teil I, wo auch die Bedeutung der Symbole festgelegt ist) für $V_g = V_{g0}\,[1 + \gamma \cdot (T - T_0)]$ folgt.

α) Das Produkt $T_b \cdot V_{g0} \cdot d$ ist aus mehreren Messungen am normalen Eisschmelzpunkt ($T = T_0$) mit einer Unsicherheit bestimmt worden, der ein Fehler am Goldpunkt von $\pm 0{,}03$ Grad entspricht.

β) Das Volumen V ist keine Apparatekonstante und wird aus der bei der Expansion des Gases am Goldpunkt aus V_m (Fig. 2, Teil I) ausgeflossenen Quecksilbermasse bei jeder Einzelmessung durch Wägung bestimmt. Ein systematischer Fehlereinfluß auf t_{Au} bis zu $\pm 0{,}01$ Grad kann nur wegen der Unsicherheit des Druckkoeffizienten von V_m entstehen.

γ) Der Fehlereinfluß auf den Goldpunkt wegen der Unsicherheit von V_s ist kleiner als $\pm 0{,}03$ Grad. Er ist durch die Unsicherheit gegeben, mit der die Korrektion ε (s. Teil I, 4, c) ermittelt werden kann. Bei der experimentellen Bestimmung von ε hat sich gezeigt, daß der aus den Teilvolumina und dem Temperaturgefälle längs der Kapillare V_k' berechnete Wert von V_s mit dem experimentell bestimmten so gut übereinstimmt, daß die Abweichungen beider Verfahren innerhalb der Unsicherheit der experimentellen Bestimmung — diese bedingt die Unsicherheit von ε — liegen. Dieses Ergebnis ist sowohl bei steigender (Schmelzpunkt) als auch bei fallender (Erstarrungspunkt) Temperatur erhalten worden, was beweist, daß der Ofeneinfluß auf das schädliche Volumen richtig berücksichtigt ist.

δ) Das Volumenverhältnis d kommt als Faktor von V_s nur mit etwa $^1/_5$ seines Betrages in Gl. (1) zur Auswirkung. Da d aus Teilvolumina von 60 und 120 cm³ berechnet wird, die durch Auswägen mit Quecksilber sehr genau bestimmt werden können, muß der Fehlereinfluß auf t_{Au} unter 0,01 Grad liegen.

ε) Der Klammerausdruck in Gl. (1) mit den zweiten Virialkoeffizienten $\varkappa_b$ und $\varkappa_t$ kommt bei der Extrapolation auf den Druck Null (s. Tabelle 3) in Wegfall. Bei der Mittelwertbildung aus Tabelle 2 muß sich der Fehlereinfluß auf t_{Au} wesentlich vermindern, da nicht anzunehmen ist, daß die zweiten Virialkoeffizienten verschiedener Gase denselben systematischen Fehler aufweisen. Es wird geschätzt, daß der Einfluß dieses Fehlers auf den Mittelwert aus den Tabellen 2 und 3 nicht mehr als $\pm 0{,}02$ Grad beträgt.

ζ) Der größte Fehler an t_{Au} wird durch die Unsicherheit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten γ des Quarzglases hervorgerufen, der nach einer Absolutmethode mit einer Unsicherheit von $\pm 0{,}045 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Grad}^{-1}$ bestimmt wurde (vgl. II, 3). Dieser entspricht ein Fehler von $\pm 0{,}06$ Grad am Goldpunkt.

η) Aus der guten Übereinstimmung der bei verschiedenen Ausgangsdrucken von 1 und $^1/_2$ atm und mit verschiedenen Gasen erhaltenen Ergebnisse ist zu schließen, daß der KNUDSEN-Effekt noch keinen merklichen Einfluß auf die Messungen hat.

b) Konstanz der Gasmasse. Bei der Methode konstanter Gefäßtemperatur wird nur gefordert, daß die Gasmasse während der Expansion

bei T_0 (Eispunkt; Konstantenbestimmung) und bei der Temperatur T des Goldpunktes konstant bleibt. Eine Desorption während der Erwärmung auf den Goldpunkt und eine Adsorption während der Abkühlung ist bei diesem Verfahren im Gegensatz zu den Methoden konstanten Volumens und konstanten Druckes ohne jeden Einfluß.

Bei gasvolumetrischen Bestimmungen des Gefäßvolumens V_g bei 25° C zeigten sich bei Verwendung der Gase N_2, Ar, CO_2, Kr und Xe keine Abweichungen, die die Unsicherheit der gasvolumetrischen Messung von $\pm 0{,}002\%$ wesentlich überschreiten, obwohl eine Expansion auf den halben Druck vorgenommen wird und nicht angenommen werden kann, daß sich die verwendeten Gase bezüglich ihrer Adsorption gleich verhalten. Daraus muß geschlossen werden, daß die an der Quarzglasoberfläche adsorbierte Masse der Füllgase entweder hinreichend klein oder annähernd unabhängig vom Gasdruck ist. In keinem Falle können die Messungen nach der Methode konstanter Gefäßtemperatur wesentlich beeinflußt werden.

Beim Goldpunkt kann die an der Oberfläche adsorbierte Gasmasse nach aller Erfahrung nur kleiner sein als bei Raumtemperatur. Dafür werden hier geringe Gasmassen frei, die aus dem Inneren des Quarzglases stammen. Auf Grund einer spektralanalytischen Untersuchung der Entgasungsprodukte, die von Quarzglas im Vakuum bei hohen Temperaturen abgegeben werden, ist bekannt, daß diese hauptsächlich aus Wasserstoff bestehen, den das Glas z. B. bei der Verarbeitung in der Wasserstoff-Gebläseflamme aufgenommen hat*. Auf dieselbe Ursache kann auch eine bei den Messungen am Goldpunkt beobachtete geringe zeitliche Druck- oder Volumenzunahme zurückgeführt werden. Diese Entgasung des Quarzglases konnte mit dem Differentialmanometer des Gasthermometers leicht verfolgt werden. Der in der Stunde abgegebenen Gasmasse entsprach eine Volumenzunahme von 0,2 bis 0,3 mm^3 (bei 25° C und Atmosphärendruck; innere Oberfläche des Gasthermometergefäßes etwa 38 cm^2). Der Entgasungseffekt zeigte sich bei allen Versuchen und war auch nach über 100stündiger Erhitzung des Gefäßes auf über 1000° C noch nicht abgeklungen. Die Zunahme der Gasmasse war zeitlich ziemlich konstant und annähernd unabhängig von der Art und dem Druck (1 bis 0,25 atm) des Füllgases.

Oishi, Awano und Mochizuki [8], die diese Erscheinung ebenfalls in derselben Größenordnung beobachtet haben, führen sie auf eine Diffusion von CO_2 von außen in das Gasthermometergefäß zurück. Eigene Versuche zeigten jedoch bei keinem der verwendeten Füllgase, darunter auch CO_2, eine merkliche Diffusion während der Dauer eines

* Diesen Hinweis verdanken wir Herrn Ober-Ing. Mohn von der Heraeus-Quarzschmelze in Hanau.

Versuches durch Quarzglas bei der Temperatur des Goldpunktes. Dies konnte leicht nachgewiesen werden, wenn in dem Mantel des doppelwandigen Gasthermometergefäßes ein Überdruck von 100 Torr hergestellt und der Innendruck 15 min lang meßbar verfolgt wurde.

An dieser Stelle sei noch auf den Versuch hingewiesen, Neon als Füllgas zu verwenden. Dieses Gas zeigte beim Goldpunkt eine merkliche Diffusion durch Quarzglas. Der Versuch, mit Neon eine Goldpunktbestimmung durchzuführen — dies schien wegen der Druckgleichheit im Mantel und im Inneren des Gasthermometergefäßes zunächst nicht ausgeschlossen — schlug fehl, weil nach der Expansion eine nur langsam abklingende Druckzunahme festgestellt wurde, die durch das aus dem Inneren des Quarzglases austretende Neon verursacht sein mußte. Das Quarzglas verhält sich gegenüber Neon — und sicher in verstärktem Maße gegenüber Wasserstoff und Helium — wie ein Schwamm.

Bei der Methode konstanter Gefäßtemperatur kann bei Verwendung nichtdiffundierender Füllgase ein wesentlicher systematischer Fehler durch den Entgasungseffekt nicht angenommen werden, da die Messungen im Zustand 1 (voller Druck) und im Zustand 2 (halber Druck) in einem Zeitabstand von etwa 10 min vorgenommen werden, in dem die abgegebene Gasmasse nur sehr gering ist und weil ein Einfluß der Entgasung auf die Temperaturmessung durch die Mittelwertbildung aus den Zustandsfolgen 1—2—1 und 2—1—2 eliminiert wird.

c) Abschätzung der Unsicherheit des Gesamtmittelwertes. Es schien nicht berechtigt zu sein, dem Vorgehen von Oishi, Awano und Mochizuki [8] zu folgen und für die Unsicherheit des Goldpunktes einen Wert anzugeben, der kleiner ist als der größte erkennbare systematische Fehlereinfluß (in unserem Falle $\pm 0{,}06$ Grad als Folge der Unsicherheit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten; vgl. a, φ). Andererseits kann nicht angenommen werden, daß sich die Fehlereinflüsse der Apparate- und Materialkonstanten addieren [Summe der unter a) angegebenen Fehler $\leq 0{,}16$ Grad]. Auf Grund der zahlreichen Variationen der Versuchsbedingungen und der Kontrollversuche nach den Methoden konstanten Volumens und konstanten Druckes hätte man einen Gesamtfehler erkennen müssen, wenn er merklich größer als 0,1 Grad gewesen wäre. Dem Gesamtmittelwert auf S. 85 wird daher eine Unsicherheit von $\pm 0{,}1$ Grad zuerteilt.

7. Vergleich mit anderen Beobachtern

Von den früheren gasthermometrischen Goldpunktbestimmungen werden nur die nach 1900 durchgeführten zu einem Vergleich herangezogen, da erst seit dieser Zeit nach Einführung elektrisch beheizter Öfen eine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit erreicht worden ist.

Tabelle 5

Beobachter	Jahr	t_{Au} °C	Methodisches
Holborn und Day [5]	1900	1064,0	Pt—Ir-Gefäß; Drahtmethode; Luft als Füllgas
Holborn und Day [6]	1901	1063,5	Tiegelmethode; sonst wie oben
Jacquerod und Perrot [7] . .	1905	1067,4	Quarzglasgefäß; Drahtmethode; N_2, Luft, CO, O_2, CO_2 als Füllgase
Day und Clement [2]	1908	1059,3	Pt—Ir-Gefäß; Tiegelmethode; Stickstoff als Füllgas
Day und Sosman [3]	1910	1062,4	wie oben
Oishi, Awano und Mochizuki [8]	1956	1063,69	Quarzglasgefäß; Tiegelmethode; Stickstoff als Füllgas
Diese Arbeit	1956	1064,76	Doppelwandiges Quarzglasgefäß in schmelzendes Gold eintauchend; N_2, Ar, CO_2, Kr, Xe als Füllgase

Der im Jahre 1927 international zu 1063 °C festgelegte Wert für den Goldpunkt [1] basiert auf den letzten Messungen von Holborn und Day aus dem Jahre 1901 und denen von Day und Sosman aus dem Jahre 1910. Die letzten stellen eine Wiederholung der Messungen von Day und Clement mit einigen Verbesserungen dar und haben ergeben, daß der Wert dieser Autoren zu tief liegt. Die umfangreichen Messungen von Jacquerod und Perrot, die zu dem hohen Wert von 1067,4 °C führten, wurden seinerzeit als weniger fundamental angesehen und bei der internationalen Festlegung nicht berücksichtigt [4].

Alle Messungen mit Ausnahme der eigenen sind nur nach der Methode konstanten Volumens ausgeführt worden, wobei Thermometergefäße aus Pt—Ir oder Quarzglas verwendet wurden, deren mittlere Temperatur mit dem nach der Draht- oder Tiegelmethode bestimmten Goldpunkt verglichen werden mußte. Dieser Vergleich kann insbesondere wegen der Schwierigkeit der gleichmäßigen Temperierung der Gefäße und der Inhomogenität der Thermoelemente zu systematischen Fehlern Veranlassung geben. Wahrscheinlich ist ein großer Teil der Differenzen zwischen den Messungen der Jahre 1900 bis 1910 hierauf zurückzuführen. Die Abweichungen zwischen diesen und dem eigenen Meßergebnis liegen nicht außerhalb der Unsicherheit, die dem Stand der damaligen Präzisionsmeßtechnik entspricht.

Der von Oishi, Awano und Mochizuki angegebene Wert für den Goldpunkt kann durch unsere Messungen leider nicht bestätigt werden. Obwohl die von diesen Autoren angegebene Unsicherheit von $\pm 0{,}03$ Grad ([8], S. 321) oder $\pm 0{,}05$ Grad ([8], S. 320) zu niedrig erscheint, hätte man

doch auf Grund der Fortschritte der Meßtechnik in den letzten 46 Jahren eine bessere Übereinstimmung als 1 Grad erwarten sollen. Das von den genannten Autoren angewendete Meßverfahren unterscheidet sich von den früheren grundsätzlich nicht. Da keine wesentlichen Variationen der Versuchsbedingungen vorgenommen wurden, ist die gute Übereinstimmung der Einzelwerte verständlich; das Erkennen systematischer Fehler wird jedoch erschwert. Auf Grund unseres Kontrollversuches nach der Methode konstanten Volumens kann vermutet werden, daß bei Verwendung eines doppelwandigen Gefäßes aus Quarzglas, das direkt in schmelzendes Gold eintaucht, ein höherer Wert für den Goldpunkt gefunden worden wäre.

Schlußbemerkung

Als Ergebnis dieser Arbeit wird die thermodynamische Temperatur des Goldpunktes zu

$$t_{Au} = 1064{,}76 \pm 0{,}1\ ^\circ\mathrm{C}; \qquad T_{Au} = 1337{,}91 \pm 0{,}1\ ^\circ\mathrm{K}$$

gefunden. Dieser Wert liegt um 1,76 Grad höher als der international zu 1063 °C festgelegte. Bei Berücksichtigung des neuen Wertes vermindert sich die bisherige Differenz zwischen dem experimentell bestimmten und dem aus Atomkonstanten berechneten Wert für die Strahlungskonstante σ um etwa $^1/_3$. Eine Aufklärung über die noch verbleibenden $^2/_3$ der Differenz kann nur von seiten neuer Strahlungsmessungen erwartet werden.

Die Autoren sind den Herren H. Hemmerling und H. Ponnet sowohl für die Herstellung der ziemlich umfangreichen und komplizierten Apparatur, als auch für die Mithilfe bei den Versuchen zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] C. R., 7. Conf. Poids Més., Paris 1927, S. 95. — [2] Day, A.L., and J.K. Clement: Amer. J. Sci. **26**, 405 (1908). — [3] Day, A.L., and R.B. Sosman: Amer. J. Sci. **29**, 93 (1910). — [4] Henning, F.: Temperaturmessung; 2. Aufl., S. 262. Leipzig 1955. — [5] Holborn, L., u. A. Day: Ann. Phys., Lpz. (4) **2**, 505 (1900). — [6] Holborn, L., u. A. Day: Ann. Phys., Lpz. (4) **4**, 99 (1901). — [7] Jacquerod, A., et F.L. Perrot: Arch. Sci. phys. nat. (4) **20**, 28, 128, 454, 506 (1905). — [8] Oishi, J., M. Awano and T. Mochizuki: J. Phys. Soc. Japan **11**, 311 (1956). — [9] Thomas, W.: Z. Physik **147**, 92 (1957).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 92—98 (1957)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Die zweiten Virialkoeffizienten von Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff und Kohlendioxyd im Temperaturbereich von 0 bis 1200 °C

Von

W. Thomas

(Eingegangen am 25. September 1956)

Die zweiten Virialkoeffizienten der Gase Ar, Kr, Xe, N_2 und CO_2 wurden unter Zugrundelegung des (6-12)-Potentials von Lennard-Jones für den Temperaturbereich von 0 bis 1200 °C berechnet.

1. Einleitung

Für die gasthermometrische Neubestimmung von Fixpunkten der internationalen Temperaturskale im Bereich hoher Temperaturen[1] wurden die zweiten Virialkoeffizienten für die Gase Ar, Kr, Xe, N_2 und CO_2 benötigt, um die Abweichung vom Verhalten des idealen Gases berücksichtigen zu können. Da in den letzten Jahren in Kanada von W. G. Schneider und Mitarbeitern umfangreiche Bestimmungen der zweiten Virialkoeffizienten für die aufgeführten Gase mit Ausnahme von N_2 bis zu Temperaturen von 600 bzw. 700 °C durchgeführt worden sind, wurde eine auf diesen Werten aufbauende Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten bis zu Temperaturen von 1200 °C vorgenommen. Die Berechnungen wurden unter Zugrundelegung eines intermolekularen Potentials durchgeführt, dessen Parameter experimentell ermittelten Virialkoeffizienten angepaßt worden sind.

2. Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten

Mit Hilfe der statistischen Mechanik oder der kinetischen Gastheorie[2] kann gezeigt werden, daß der zweite Virialkoeffizient $B'(T)$ in der Entwicklung

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B'(T)}{V} + \frac{C'(T)}{V^2} + \cdots \qquad (1)$$

[1] Moser, H., J. Otto u. W. Thomas: Z. Physik **147**, 76 (1957).

[2] Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss u. R.B. Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids. New York 1954.

von der intermolekularen potentiellen Energie $E(r)$ zwischen zwei Molekülen in der Form

$$B'(T) = 2\pi N \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{E(r)}{kT}}\right) r^2 \, dr \qquad (2)$$

abhängt.

N ist die LOSCHMIDTsche Zahl, k die BOLTZMANN-Konstante.

Die Beziehung (2) gilt für einatomige Moleküle, die ein kugelsymmetrisches Potential $E(r)$ besitzen und die Gesetze der klassischen Mechanik befolgen.

Die Aufgabe besteht darin, ein Potential $E(r)$ zu wählen, das nach Bestimmung seiner Konstanten den Verlauf der zweiten Virialkoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur in zufriedenstellender Weise wiedergibt. Den Berechnungen wurde das (6-12)-Potential von LENNARD-JONES

$$E(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \qquad (3)$$

zugrunde gelegt, das mit gutem Erfolg zur Berechnung von Zustandsgrößen von Gasen angewandt worden ist[3,4]. In dem Ausdruck für das Potential ist ε das Maximum der Bindungsenergie zwischen den Molekülen; σ gibt den intermolekularen Abstand an, für welchen $E(r) = 0$ ist.

Führt man nach Einsetzen des Potentials in Gl. (2) die reduzierten Größen

$$\varrho = \frac{r}{\sigma} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad (4)$$

ein, so erhält man nach Integration einen reduzierten zweiten Virialkoeffizienten

$$B^*(\tau) = \frac{B'(T)}{\frac{2}{3}\pi N \sigma^3}. \qquad (5)$$

Die Funktion $B^*(\tau)$ ist von HIRSCHFELDER, BIRD und SPOTZ[5] für reduzierte Temperaturen $0{,}30 \leq \tau \leq 400$ berechnet worden. Sie ist für tiefe Temperaturen negativ, nimmt oberhalb der BOYLE-Temperatur $\tau = 3{,}42$ positive Werte an und besitzt ein Maximum bei $\tau = 25$.

Zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten müssen die Konstanten des intermolekularen Potentials

$$\left.\begin{array}{lll} \varepsilon & \text{und} & \sigma \\ \text{bzw.} & & \\ \frac{\varepsilon}{k} & \text{und} & b_0 = \frac{2}{3}\pi N \sigma^3 \end{array}\right\} \qquad (6)$$

bekannt sein.

[3] Siehe Fußnote 2 auf S. 92.

[4] WHALLEY, E., u. W. G. SCHNEIDER: J. Chem. Phys. **23**, 1644 (1955).

[5] HIRSCHFELDER, J.O., R.B. BIRD u. E.L. SPOTZ: Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **71**, 921 (1949).

Die Konstanten können unter anderem aus P-V-T-Werten oder Transportgrößen berechnet werden. Für die Darstellung des Verlaufs der Virialkoeffizienten ist es jedoch zweckmäßig, die Konstanten des intermolekularen Potentials aus experimentell ermittelten Virialkoeffizienten zu berechnen. Die Berechnung der Potentialparameter kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, die in einer Arbeit von Whalley und Schneider[6] zusammengestellt sind. Nach Vorliegen der Potentialparameter können die zweiten Virialkoeffizienten $B'(T)$ mit Hilfe der von Hirschfelder, Curtiss und Bird[7] tabulierten Funktion $B^*(\tau)$ berechnet werden.

Häufig wird die Abweichung vom idealen Gasgesetz durch die Zustandsgleichung

$$PV = A(T) + B(T) \cdot P + C(T) \cdot P^2 + \cdots \tag{7}$$

ausgedrückt, in der das Volumen in sog. Amagat-Einheiten ($V = 1$ bei 0 °C und $P = 1$ atm) und der Druck in Atmosphären angegeben ist. Zwischen den Koeffizienten der Gln. (1) und (7) bestehen folgende Beziehungen

$$A(T) = \frac{RT}{V_N} \qquad B(T) = \frac{B'(T)}{V_N} \qquad C'(T) = V_N^2 \cdot (A \cdot C + B^2). \tag{8}$$

V_N ist dabei das Volumen, welches von einem Mol des betreffenden Gases bei einer Temperatur von 0 °C und dem Druck von einer Atmosphäre eingenommen wird (Normalvolumen).

a) Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff. Die Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten wurde mit folgenden Potentialparametern durchgeführt:

	Ar	Kr	Xe	N_2
ε/k [°K]	119,49	166,67	225,3	95,05
b_0 [cm³/Mol] . .	49,92	62,92	84,96	63,78

Die Potentialparameter für Ar, Kr und Xe wurden von Whalley und Schneider[6] experimentell ermittelten Virialkoeffizienten angepaßt. Die Parameter für N_2 wurden aus Meßwerten von Michels berechnet[7].

Die berechneten und experimentell ermittelten zweiten Virialkoeffizienten sind in den folgenden Tabellen einander gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, daß durch die berechneten Werte eine gute Wiedergabe der zweiten Virialkoeffizienten erreicht wird, so daß eine Extra-

[6] Siehe Fußnote 4 auf S. 93.
[7] Siehe Fußnote 2 auf S. 92.

polation der Meßwerte mit Hilfe des LENNARD-JONES-Potentials zulässig erscheint.

Die Beschränkung auf das (6-12)-Potential von LENNARD-JONES erfolgte, da andere bisher verwendete Potentiale[8,9] dem LENNARD-JONES-Potential nicht überlegen sind und weil das Rechnen mit diesem Potential Vorteile bietet. Da die Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten über einen größeren Temperaturbereich weitgehend unabhängig von der Form des gewählten Potentials ist, muß bei der Extrapolation darauf geachtet werden, daß die Potentialparameter aus experimentell ermittelten Virialkoeffizienten berechnet sind, die sich über einen hinreichend großen Temperaturbereich erstrecken.

Die in einer vor kurzem vom National Bureau of Standards herausgegebenen Veröffentlichung[10] u. a. tabulierten zweiten Virialkoeffizienten für Argon und Stickstoff stimmen mit den Werten dieser Arbeit bei 1200 °C bis auf wenige Prozent überein. Die zweiten Virialkoeffizienten wurden dabei in ähnlicher Weise, jedoch mit etwas anderen Werten für die Potentialparameter berechnet.

b) Kohlendioxyd. Da das LENNARD-JONES-Potential für die Wechselwirkung der CO_2-Moleküle nur eine grobe Näherung darstellt, kann eine befriedigende Wiedergabe experimentell ermittelter Virialkoeffizienten mit konstanten Potentialparametern nur in einem beschränkten Temperaturbereich erfolgen.

Den berechneten zweiten Virialkoeffizienten liegen folgende Parameter zugrunde, die von MACCORMACK und SCHNEIDER[11] aus experimentell ermittelten Virialkoeffizienten berechnet worden sind.

	$0 \leq t \leq 200$ [°C]	$300 \leq t \leq 1200$ [°C]
ε/k [°K] . . .	187,5	203,3
b_0 [cm³/Mol] .	113,0	75,20

Da die Potentialparameter für den Bereich hoher Temperaturen aus experimentell ermittelten Virialkoeffizienten im Temperaturbereich von 300 bis 600 °C berechnet worden sind, ergibt eine Extrapolation zu höheren Temperaturen wegen der Abnahme des Stoßdurchmessers mit der Temperatur zu hohe Werte für die zweiten Virialkoeffizienten. Aus diesem Grunde wurden die im Temperaturbereich von 700 bis 1200 °C

[8] Siehe Fußnote 4 auf S. 93.

[9] Siehe Fußnote 2 auf S. 92.

[10] HILSENRATH, J., u. Mitarb.: National Bureau of Standards Circular 564: Tables of Thermal Properties of Gases. Washington 1955.

[11] MACCORMACK, K.E., u. W.G. SCHNEIDER: J. Chem. Phys. **19**, 849 (1951).

mit dem Lennard-Jones-Potential berechneten Werte mit tieferen Werten gemittelt, die sich durch Extrapolation der von MacCormack und Schneider[12] angegebenen Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten im Bereich von 0 bis 600 °C ergeben und die mit großer Wahrscheinlichkeit eine untere Grenze für die zweiten Virialkoeffizienten darstellen. Diese Mittelwerte, die den Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten im Temperaturbereich von 700 bis 1200 °C darstellen sollen, sind in Tabelle 5 mit einem Kreuz versehen.

Die bis zu Temperaturen von 1000 °C und Drucken bis etwa 1400 atm gemessenen P-V-T-Werte von Kennedy[13] wurden zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten nicht herangezogen. Diese Werte, die wegen der Unsicherheit der Volumenmessung mit größeren Fehlern behaftet sind, ergeben z. B. für 1000 °C einen zweiten Virialkoeffizienten, der etwa doppelt so groß ist wie die in Tabelle 5 aufgeführten Werte. Ein so hoher Wert kann auch auf Grund der Ergebnisse neuer gasthermometrischer Messungen am Goldpunkt[14] mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Tabelle 1. $10^3\,B(T)$ *für Argon.* Normalvolumen $V_N = 22392$ cm³/Mol

Temperatur [°C]	Experimentelle Werte					Berechnete Werte
	15, 16	17	18	19	Mittel	
0	−0,951		−0,958	−1,001	−0,970	−0,954
25		−0,730	−0,703		−0,716	−0,702
50	−0,489	−0,513	−0,502	−0,500	−0,501	−0,495
100	−0,191	−0,183	−0,179	−0,194	−0,187	−0,173
150	+0,060	+0,097	+0,062	+0,045	+0,066	+0,062
200	+0,206			+0,236	+0,221	+0,242
300	+0,504			+0,481	+0,492	+0,496
400	+0,666			+0,703	+0,684	+0,663
500				+0,793		+0,780
600				+0,870		+0,866
700						+0,932
800						+0,981
900						+1,020
1000						+1,050
1100						+1,073
1200						+1,092

[12] MacCormack, K.E., u. W.G. Schneider: J. Chem. Phys. **18**, 1269 (1950).
[13] Kennedy, G.C.: Amer. J. Sci. **252**, 225 (1954).
[14] Siehe Fußnote 1 auf S. 92.
[15] Holborn, L., u. H. Schulze: Ann. Phys. (4) **47**, 189 (1915).
[16] Holborn, L., u. J. Otto: Z. Physik **23**, 77 (1924).
[17] Tanner, C.C., u. J. Masson: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **126**, 268 (1930).
[18] Michels, A., Hub. Wijker u. Hk. Wijker: Physica, Haag **15**, 627 (1949).
[19] Whalley, E., Y. Lupien u. W.G. Schneider: Canad. J. Chem. **31**, 722 (1953).

Tabelle 2. $10^3\,B(T)$ *für Krypton.* Normalvolumen $V_N = 22352$ cm³/Mol

Temperatur [°C]	Experimentelle Werte			Berechnete Werte
	20, 21	22	Mittel	
0	− 2,817	− 2,805	− 2,811	− 2,814
25	− 2,342			− 2,319
50	− 1,914	− 1,914	− 1,914	− 1,912
100	− 1,291	− 1,310	− 1,300	− 1,286
150	− 0,842	− 0,811	− 0,826	− 0,828
200	− 0,497	− 0,481	− 0,489	− 0,479
300	− 0,052	+ 0,019	− 0,016	+ 0,013
400		+ 0,324		+ 0,342
500		+ 0,568		+ 0,575
600		+ 0,769		+ 0,745
700				+ 0,879
800				+ 0,980
900				+ 1,063
1000				+ 1,130
1100				+ 1,184
1200				+ 1,229

Tabelle 3. $10^3\,B(T)$ *für Xenon.* Normalvolumen $V_N = 22266$ cm³/Mol

Temperatur [°C]	Experimentelle Werte				Berechnete Werte
	23, 24	25	26	Mittel	
0		− 6,952	− 6,614	− 6,783	− 6,868
25	− 5,846				− 5,842
50	− 4,967	− 4,985	− 4,840	− 4,931	− 5,004
100	− 3,646	− 3,679	− 3,748	− 3,691	− 3,730
150	− 2,728	− 2,742	− 2,811	− 2,760	− 2,803
200	− 2,038		− 2,127	− 2,082	− 2,100
300	− 1,058		− 1,126	− 1,092	− 1,114
400			− 0,484		− 0,454
500			− 0,006		+ 0,012
600			+ 0,357		+ 0,359
700			+ 0,638		+ 0,625
800					+ 0,834
900					+ 0,999
1000					+ 1,140
1100					+ 1,254
1200					+ 1,349

[20] Beattie, J.A., J.S. Brierley u. R.J. Barriault: J. Chem. Phys. **20**, 1613 (1952).

[21] Beattie, J.A., J.S. Brierley u. R.J. Barriault: J. Chem. Phys. **20**, 1615 (1952).

[22] Whalley, E., u. W.G. Schneider: Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **76**, 1001 (1954).

[23] Beattie, J.A., R.J. Barriault u. J.S. Brierley: J. Chem. Phys. **19**, 1219 (1951).

[24] Beattie, J.A., R.J. Barriault u. J.S. Brierley: J. Chem. Phys. **19**,, 1222 (1951).

[25] Michels, A., T. Wassenaar u. P. Louwerse: Physica, Haag **20**, 99 (1954).

[26] Whalley, E., Y. Lupien u. W.G. Schneider: Canad. J. Chem. **33**, 633 (1955).

Tabelle 4. $10^3\,B(T)$ *für Stickstoff.* Normalvolumen $V_N = 22404$ cm³/Mol

Temperatur [°C]	Experimentelle Werte			Berechnete Werte
	[27, 28]	[29]	Mittel	
0	− 0,467	− 0,460	− 0,464	− 0,449
25		− 0,209		− 0,209
50	− 0,023	− 0,013	− 0,018	− 0,012
100	+ 0,269	+ 0,293	+ 0,281	+ 0,293
150	+ 0,514	+ 0,548	+ 0,531	+ 0,516
200	+ 0,686			+ 0,686
300	+ 0,909			+ 0,925
400	+ 1,047			+ 1,080
500				+ 1,189
600				+ 1,267
700				+ 1,322
800				+ 1,363
900				+ 1,395
1000				+ 1,420
1100				+ 1,440
1200				+ 1,457

Tabelle 5. $10^3\,B(T)$ *für Kohlendioxyd.* Normalvolumen $V_N = 22261$ cm³/Mol

Temperatur [°C]	Experimentelle Werte			Berechnete Werte
	[30]	[31]	Mittel	
0	− 6,791	− 7,025	− 6,908	− 6,460
25	− 5,553			− 5,413
50	− 4,640	− 4,611	− 4,626	− 4,550
100	− 3,305	− 3,228	− 3,266	− 3,228
150	− 2,348	− 2,273	− 2,310	− 2,266
200		− 1,531		− 1,531
300		− 0,610		− 0,599
400		− 0,071		− 0,089
500		+ 0,272		+ 0,273
600		+ 0,544		+ 0,542
700		+ 0,687*	+ 0,717⁺	+ 0,747
800		+ 0,795*	+ 0,850⁺	+ 0,906
900		+ 0,864*	+ 0,951⁺	+ 1,038
1000		+ 0,903*	+ 1,023⁺	+ 1,143
1100		+ 0,920*	+ 1,075⁺	+ 1,230
1200		+ 0,919*	+ 1,112⁺	+ 1,304

* Extrapoliert nach der in 31 angegebenen Beziehung für $B(T)$.

⁺ Mittelwerte aus Werten der Spalten 3 und 5.

[27] Holborn, L., u. J. Otto: Z. Physik **10**, 367 (1922).

[28] Holborn, L., u. J. Otto: Z. Physik **23**, 77 (1924).

[29] Michels, A., H. Wouters u. J. de Boer: Physica, Haag **1**, 587 (1934).

[30] Michels, A., u. C. Michels: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **153**, 201 (1936).

[31] MacCormack, K.E., u. W.G. Schneider: J. Chem. Phys. **18**, 1269 (1950).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 99—112 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

Die Bestimmung der Oszillatorenstärke der Eisenlinie 3720 Å aus der Abklingdauer des Resonanzleuchtens *

Von

KLAUS ZIOCK

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. August 1956)

Die Abklingzeit des Resonanzleuchtens der optisch angeregten Eisenlinie 3720 Å wurde gemessen. Die Messung erfolgte durch Bestimmung der Phasenverschiebung der Modulation zwischen dem mit einer Kerrzelle hochfrequent modulierten eingestrahlten Licht und dem durch die endliche Abklingzeit des Resonanzleuchtens etwas verzögert ausgestrahlten Resonanzlicht. Die sich hieraus ergebende Oszillatorenstärke $f = 0{,}046 \pm 30\%$ stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem von KOPFERMANN und WESSEL [4] angegebenen Wert $f = 0{,}043 \pm 20\%$ überein.

Die astrophysikalisch wichtige Oszillatorenstärke der Eisenresonanzlinie 3720 Å wurde bisher von zwei Autoren aus Absorptionsmessungen im Eisendampf mit völlig verschiedenem Ergebnis bestimmt. KING [2] fand für sie den Wert $f = 0{,}013$, während KOPFERMANN und WESSEL [4] $f = 0{,}043$ gemessen haben. Die beiden Werte unterscheiden sich — weit außerhalb der Fehlergrenze — um einen Faktor 3,3 ohne, daß die Ursache dieser Diskrepanz ersichtlich wäre. Aus diesem Grunde wurde die Oszillatorenstärke nach einem völlig anderen Verfahren neu bestimmt.

Zwischen der Oszillatorenstärke f_{ik} einer Spektrallinie und der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ik} besteht der durch die folgende Definitionsgleichung gegebene Zusammenhang:

$$f_{ik} = \frac{g_i \cdot A_{ik} \cdot m \cdot c^3}{g_k \cdot 8\pi^2 \cdot e^2 \nu^2} \tag{1}$$

(g_i, g_k = statistische Gewichte der betreffenden Zustände).

Da andererseits $\tau_{ik} = 1/A_{ik}$ ist, gestattet es eine Messung der Abklingzeit τ_{ik} des Leuchtens der betreffenden Linie, ihre Oszillatorenstärke zu bestimmen.

Da bei der Anregung der Spektrallinien durch Elektronenstoß immer die Gefahr besteht, daß höhere Zustände angeregt werden, die mit dem angeregten Zustand der zu untersuchenden Linie kombinieren und so

* Diss. Bonn 1956.

eine längere Lebensdauer dieses Zustandes vortäuschen, ist man auf optische Anregung angewiesen.

Bei der zur Messung gewählten Anordnung wird das Eisenspektrum mit einer Neon-gefüllten Eisenhohlkathode (*2*) Fig. 1 erzeugt. Die zwischen zwei Nicols angeordnete KERR-Zelle (*3*), die mit einem Gleichspannungsgerät (*6*) und einem Sender (*7*) gespeist wird, erzeugt hieraus Lichtimpulse mit einer Folgefrequenz von 1 MHz. Das modulierte Licht durchsetzt einen Eisendampfstrahl (*4*).

Aus den im Eisendampf angeregten Resonanzlinien trennt ein Quarzspektrograph (*5*) die zu untersuchende Linie 3720 Å heraus. Zum Nach-

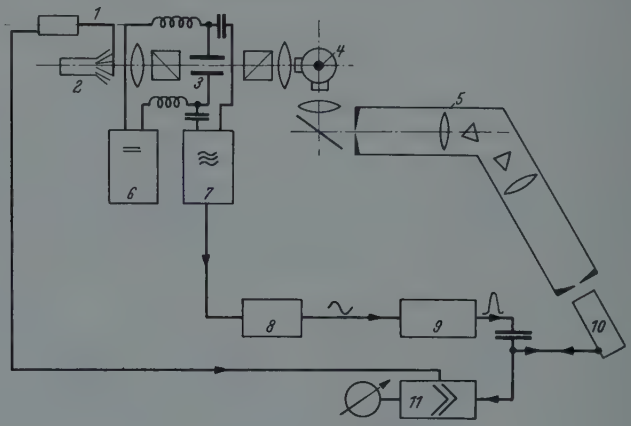


Fig. 1. Schema der verwendeten Meßanordnung

weis des Resonanzlichtes dient ein Photomultiplier EMI 5311 (*10*). Die Anode dieses Photomultipliers wird mit einem Impulsgenerator (*9*) mit der Senderfrequenz getastet, so daß der Photomultiplier immer nur während dieser Hochfrequenzimpulse für das ankommende Licht empfindlich ist. Der Impulsgenerator wird vom Sender (*7*) über eine veränderliche Laufzeitstrecke (*8*) gesteuert, die es gestattet die abgegebenen Impulse in 32 Stufen um insgesamt 360° gegenüber der Phase der steuernden Hochfrequenzspannung zu verschieben.

Eine rotierende Blende (*1*) unterbricht den Lichtstrom periodisch, so daß der verstärkte Multiplierstrom mit einem mit dieser Frequenz gesteuerten phasenempfindlichen Gleichrichter (*11*) gemessen werden kann.

Zur Messung wird zunächst über einen Spiegel das von der KERR-Zelle modulierte Licht direkt auf den Spektrographen gegeben und der Strom des Photomultipliers als Funktion der Phasenlage der Abtastimpulse gemessen. Hierbei ergibt sich eine Kurve, die ihr Maximum erreicht, wenn maximale Empfindlichkeit des Photomultipliers und maxi-

male Lichtintensität zusammenfallen und die auf Null geht, wenn der Photomultiplier nur dann empfindlich ist, während die KERR-Zelle den Lichtstrom unterbricht. Wird in gleicher Weise das Resonanzlicht gemessen, so erhält man eine Kurve von etwas anderer Form, die in der Lage des Maximums gegenüber der ersten verschoben ist. Aus Verschiebung und Kurvenform kann die Abklingzeit des Resonanzleuchtens und daraus die gesuchte Oszillatorenstärke ermittelt werden.

Theoretischer Überblick

Fig. 2 zeigt die hier interessierenden Eisenterme und die zu betrachtenden Übergänge zwischen ihnen [5].

Es ist also zu berücksichtigen, daß vom Zustand f_5^1 aus drei Übergänge in niedrigere Zustände möglich sind. Die Wahrscheinlichkeit für irgendeinen Übergang aus diesem Zustand ist daher:

$$A = \frac{1}{\tau} = A_1 + A_2 + A_3 \quad (2)$$

(A_1, A_2, A_3 = Wahrscheinlichkeit der einzelnen Übergänge; τ = mittlere Lebensdauer des Zustandes f_5^1).

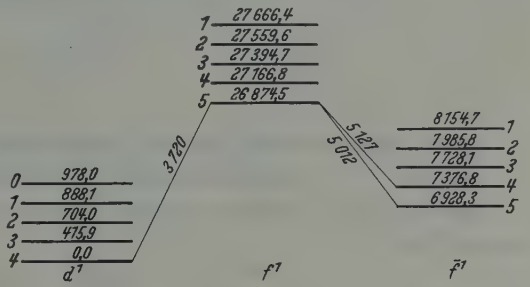


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Termschema des Eisens

Die Anzahl der mit den verschiedenen Wellenlängen pro sec ausgestrahlten Quanten ist:

$$n_1 = N_f \cdot A_1; \qquad n_2 = N_f \cdot A_2; \qquad n_3 = N_f \cdot A_3. \quad (3)$$

(N_f = Anzahl der Atome im Zustand f_5^1.) Hieraus und aus Gl. (2) erhält man:

$$A_1 = \frac{A}{1 + \frac{n_3}{n_1} + \frac{n_2}{n_1}}. \quad (4)$$

Die Oszillatorenstärken der Linien 3720 und 5012 Å verhalten sich wie 64:1 [3]. Die Oszillatorstärke der Linie 5127 Å ist in der Literatur nicht angegeben, da die Linie jedoch vom gleichen Term ausgeht und ihre Intensität geringer ist als die der Linie 5012 Å, ist es auch ihre Oszillatorenstärke. Berücksichtigt man noch, daß beide Linien erheblich langwelliger sind als die Linie 3720 Å, so erhält man innerhalb der Meßgenauigkeit des hier beschriebenen Verfahrens

$$A_1 = A = \frac{1}{\tau} \quad (5)$$

selbst, wenn die in der Literatur angegebenen Verhältnisse der Oszillatorenstärken um mehrere hundert Prozent falsch sein sollten.

Für die spätere Fehlerabschätzung benötigen wir noch die thermische Besetzung der einzelnen Terme des Grundmultipletts, sie ergibt sich aus:

$$\frac{N_{d_k}}{\sum N_{d_i}} = \frac{-g_k \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^{4} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \tag{6}$$

(N_{d_k} = Anzahl der Atome im Zustand d_k^1, g_k, g_i = statistische Gewichte.)

Setzt man die Ofentemperatur von etwa 2100° K ein, so erhält man folgende Werte:

Tabelle 1

	d_4^1	d_3^1	d_2^1	d_1^1	d_0^1
$\frac{N_{d_k}}{\sum N_{d_i}}$	46%	27%	15,8%	8,5%	2,7%

Zusammenhang zwischen eingestrahlter Lichtintensität und Intensität des Resonanzlichtes

Für die Zahl der Atome im angeregten Zustand N_f gilt die Differentialgleichung:

$$\frac{dN_f}{dt} = -A \cdot N_f + I(t) \cdot C. \tag{7}$$

(C = Proportionalitätsfaktor, $I(t)$ = Intensität des eingestrahlten Lichtes als Funktion der Zeit.)

Da $I(t)$ in unserem Falle eine rein periodische Funktion ist und wir uns nicht für Anklingvorgänge interessieren, genügt hier die periodische Lösung:

$$I^*(t) \sim N_f \sim e^{-At} \int_{-\infty}^{t} I(t_0) \cdot e^{At_0} dt_0. \tag{8}$$

($I^*(t)$ = Intensität des Resonanzlichtes.)

Zeitlicher Verlauf der Lichtintensität

Zur Erzielung einer höheren Spitzenspannung an der KERR-Zelle wird außer der Hochfrequenzspannung

$$U' = U_0 \cdot \sin \omega t$$

noch eine Gleichspannung vom Betrage ihrer Scheitelspannung angelegt. Insgesamt liegt also an der KERR-Zelle die Spannung:

$$U = U_0(1 + \sin \omega t).$$

Für den Phasenunterschied zwischen den beiden Polarisationskomponenten hinter der KERR-Zelle gilt:

$$\Delta\psi = K U^2 \tag{9}$$

(K = Proportionalitätsfaktor.)

Die Intensität des durchgelassenen Lichtes hinter dem Analysator ist, wie man leicht nachrechnet:

$$I(t) \sim \sin^2\left(\frac{\Delta\psi}{2}\right). \tag{10}$$

Die Intensität des durchgelassenen Lichtes hat also folgenden zeitlichen Verlauf:

$$I(t) \sim \sin^2\left\{\frac{K}{2} U_0 (1 + \sin\omega t)^2\right\}. \tag{11}$$

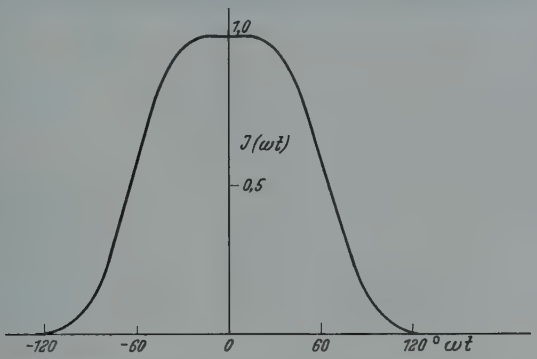


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Intensität des eingestrahlten Lichtes [gerechnet nach Gl. (11), $U_0 = \pi/4K$]

Der Wert der Scheitelspannung wurde bei allen Messungen so gewählt, daß U_0 den Wert $\pi/4K$ hatte, d. h., daß im Maximum der Spannung alles Licht durchgelassen wurde.

Den zeitlichen Verlauf der Intensität des Resonanzlichtes erhält man durch Einsetzen von Gl. (11) in Gl. (8):

$$I^*(t) \sim e^{-At} \int_{-\infty}^{t} \sin^2\left\{\frac{\pi}{8}(1 + \sin\omega t_0)^2\right\} e^{A t_0} dt_0 \tag{12}$$

Zusammenhang zwischen gemessenem Multiplierstrom und Phasenverschiebung der Abtastimpulse

Bei der Messung wird zwischen Anode und letzte Dynode des Photomultipliers eine HF-Spannung gelegt, die den Photomultiplier periodisch für kurze Zeiten empfindlich macht. Die Phasenlage der Hochfrequenz-

impulse, deren Form Fig. 4 zeigt, kann von 0 bis 360° geändert werden. Wären diese Impulse sehr kurz gegen die Länge der von der

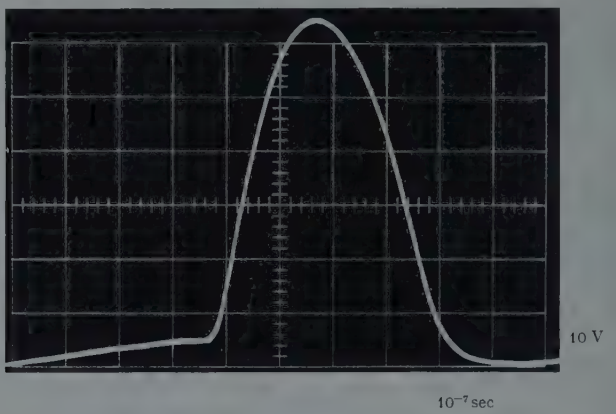


Fig. 4. Abtastspannung als Funktion der Zeit. (Die ersten 10 V werden durch eine Gleichspannung im Betrieb unterdrückt)

KERR-Zelle durchgelassenen Lichtimpulse (Fig. 3), so ergäbe sich bei einer Messung des hochfrequent modulierten Lichtes mit dem mit HF-Impulsen gesteuerten Photomultiplier bei Veränderung der gegenseitigen Phasenlage direkt die Kurve Fig. 3.

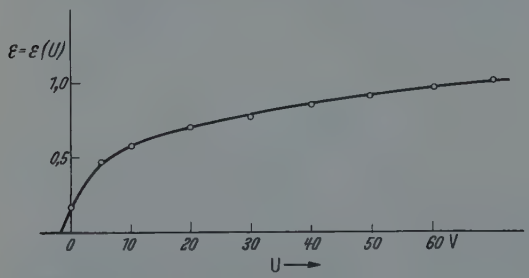


Fig. 5. Empfindlichkeit des Photomultipliers in Abhängigkeit von der Spannung zwischen Anode und letzter Dynode

Infolge der endlichen Länge der HF-Impulse ergibt sich ein etwas komplizierterer Zusammenhang zwischen dem gemessenen Strom des Photomultipliers und der Phasenlage der Abtastimpulse, der im folgenden untersucht wird. Die mit Gleichspannung gemessene Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Photomultipliers von der Anodenspannung zeigt Fig. 5.

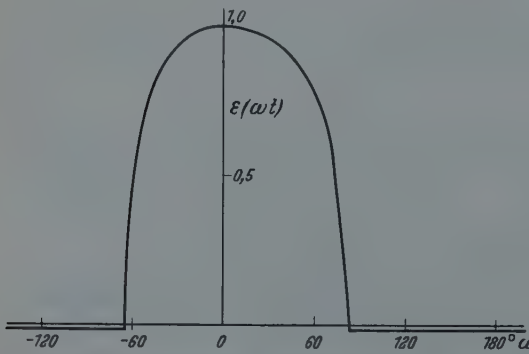


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Empfindlichkeit des Photomultipliers

Durch Einsetzen der — experimentell gegebenen — Funktion Fig. 4 in

die ebenfalls experimentell gegebene Funktion Fig. 5 ergibt sich der zeitliche Verlauf der Empfindlichkeit des Photomultipliers, Fig. 6.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich der Photostrom als Funktion der Phasenverschiebung zwischen KERR-Zellenspannung und Abtastimpuls beim ungestreuten Licht zu:

$$i(\varphi) \sim \int_0^{2\pi} I(t)\, \varepsilon(t-\varphi)\, dt, \tag{13}$$

während für das Resonanzlicht gilt:

$$i^*(\varphi) \sim \int_0^{2\pi} I^*(t)\, \varepsilon(t-\varphi)\, dt. \tag{14}$$

Beschreibung der Apparatur

Hohlkathode. Die Eisen-Hohlkathode ist mit Neon unter einem Druck von 1 bis 2 Torr gefüllt, das während des Betriebes zur Reinigung über tiefgekühlte Aktivkohle umgepumpt wird. Der Betriebsstrom beträgt 50 bis 100 mA. Die Speisespannung wird auf etwa 0,1% konstant gehalten.

KERR-*Zelle.* Die KERR-Zelle ist mit o-Dichlorbenzol gefüllt. Die KERR-Konstante von o-Dichlorbenzol beträgt $4{,}8 \times 10^{-6}$, ist also etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die von Nitrobenzol. o-Dichlorbenzol hat jedoch als einzige von allen bisher untersuchten Substanzen mit genügend großem KERR-Effekt eine ausreichende Transparenz im UV (Grenze etwa bei 3000 Å).

Die an der KERR-Zelle liegende Gleichspannung bewirkt als sehr erwünschten Nebeneffekt noch eine kräftige Durchwirbelung des Inhaltes der KERR-Zelle und beseitigt so die durch dielektrische Erwärmung auftretenden Schlieren und verbessert die Wärmeabfuhr nach außen. Die KERR-Zelle wird durch Anblasen mit Luft gekühlt und erreicht bei voller Betriebsspannung eine Temperatur von etwa 30° C. Die Einstellung dieser Gleichgewichtstemperatur muß wegen der Temperaturabhängigkeit des KERR-Effektes und der Dielektrizitätskonstanten des o-Dichlorbenzol abgewartet werden.

Der Plattenabstand in der KERR-Zelle beträgt 8 mm, die Plattenhöhe 15 mm und die Plattenlänge 50 mm. Die Platten sind 6 mm stark, verrundet und poliert. Die Hochfrequenzspannung von 10 bis 15 kV erzeugt ein selbsterregter Gegentaktsender, dessen Schwingkreiskapazität in kleinen Grenzen variabel ist. Die Gleichspannung von 15 bis 20 kV wird einem mit Trockengleichrichtern arbeitenden Netzgerät entnommen. Die Speisespannung dieses Netzgerätes wird auf etwa 0,1% konstant gehalten.

Atomstrahlofen. Zur Erzeugung des Dampfstrahls wird ein Molybdänbewickelter Al_2O_3-Tiegel verwendet. Der Tiegel wird mit vakuumgeschmolzenem Eisen beschickt. Die Heizleistung beträgt etwa 500 W.

Phasenschieber und Impulsgenerator. Der Phasenschieber besteht aus einer Hintereinanderschaltung von einzelnen Stücken Verzögerungsleitung HH 2500 der Firma Hackethal, Wellenwiderstand 2,7 kΩ, Verzögerung 1,9 μsec/m, Bandbreite 8 MHz/μsec. Der Phasenschieber ist in 32 Stufen umschaltbar, die Gesamtphasenverschiebung beträgt 360° bei 1 MHz. Zur Eichung des Phasenschiebers wurde eine sin-förmige Spannung mit einer Frequenz von 1 MHz an den Eingang des Phasenschiebers gelegt, dieselbe Spannung wurde auf einen Oszillographen gegeben. Die Ausgangsspannung des Phasenschiebers wurde über den Impulsgenerator als TRIGGER-Impuls für den Oszillographen benutzt. Beim Durchdrehen des Phasenschiebers verschob sich dann das Bild der sin-förmigen Spannung auf dem Schirm des Oszillographen um den Betrag der Phasenverschiebung des TRIGGER-Impulses. Die Phasenverschiebung zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Stellungen des Phasenschiebers wurde gemessen. Die Summe aller Einzelverschiebungen ergab auf etwa 1% genau die Gesamtverschiebung von 360°.

Der Phasenschieber ist zwischen Sender und Impulsgenerator geschaltet, die Ankopplung an den Sender erfolgt induktiv.

Der Impulsgenerator dessen Ausgangsamplitude geregelt ist, besteht aus einem Vorverstärker und einem übersteuerten Kathodenfolger. Die Schwingkreiskapazität des Vorverstärkers ist temperaturunabhängig zur Vermeidung von Phasenänderungen infolge von Temperaturschwankungen.

NF-Verstärker und phasenempfindlicher Gleichrichter. Die Steuerung des phasenempfindlichen Gleichrichters (lock-in-Stufe) erfolgt mittels eines kleinen Dynamos, der auf einer Achse mit der rotierenden Blende (*1*) Fig. 1 sitzt. Die Umlauffrequenz der Blende beträgt etwa 27 Hz. Die erste Stufe des NF-Verstärkers ist batteriebetrieben und direkt an das Gehäuse des Photomultipliers angebaut. Zur Vermeidung einer Übersteuerung des Verstärkers durch das Schrotrauschen des Photomultipliers wird die Bandbreite vor der dritten Stufe durch ein RC-Filter auf etwa 1 Hz eingengt. Durch eine zweite RC-Stufe ist die Nachweisbandbreite zwischen 0,3 und 0,01 Hz kontinuierlich regelbar.

Durchführung der Messung

Vor Beginn und nach Ende der Messung des Resonanzlichtes wurde der zeitliche Verlauf der Intensität des ungestreuten Lichtes auf folgende Weise gemessen: Die Hohlkathode wurde über Nicols und KERR-Zelle statt in den Dampfstrahl direkt auf den Eintrittsspalt des Spektro-

graphen abgebildet. Der Photomultiplier wurde mit HF-Impulsen der in Fig. 4 gezeigten Form, deren Phasenlage schrittweise gegenüber der Spannung an der KERR-Zelle geändert wurde, abgetastet.

Zur Unterdrückung des untersten breiten Teiles der Kurve Fig. 4 lag zusätzlich eine negative Gleichspannung an der Anode des Photomultipliers. Nachdem HF und Gleichspannung an die KERR-Zelle gelegt waren, wurde der Phasenschieber stufenweise durchgeschaltet und der mittlere Photostrom als Funktion der Phasenlage aufgezeichnet. Zur Messung des Photostromes diente ein Lichtmarkengalvanometer.

Die so erhaltene Kurve wurde mit der auf gleich noch zu besprechenden Weise gerechneten verglichen und KERR-Zellenspannung und negative Vorspannung des Photomultipliers so lange variiert, bis berechnete und gemessene Werte übereinstimmten. Mit den so ermittelten Spannungen wurde auch das Resonanzlicht gemessen.

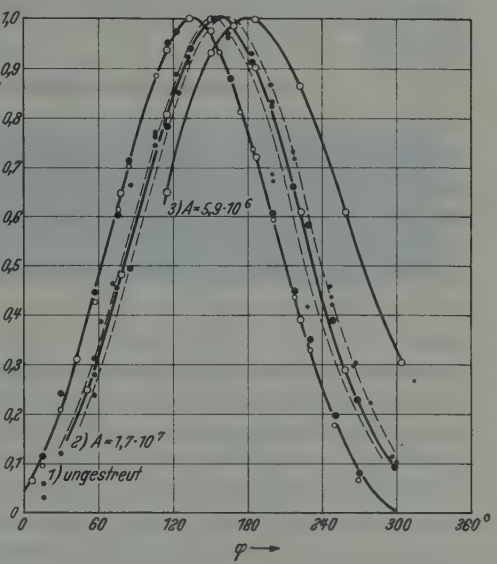


Fig. 7. Photostrom als Funktion der Phasenverschiebung Kurve 1, 2, 3: ○ Gerechnete Werte; Kurve 1: ○ Meßwerte vor Messung des Resonanzlichtes; ● Meßwerte nach Messung des Resonanzlichtes; Kurve 2: ◉ Meßwerte; ◉ Werte aus vorangegangenen Messungen geringerer Genauigkeit. Die gestrichelten Kurven sind zur Abschätzung des Fehlers für die A-Werte $1{,}7 \cdot 10^7 + 30\%$ und -30% gerechnet

Messung des Resonanzlichtes. Zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Intensität des Resonanzlichtes wurde die Hohlkathode — über Nicols und KERR-Zelle — in den Dampfstrahl hinein und der Bildpunkt im Dampf auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet. Zur Messung des Photostromes wurde wegen der geringeren Intensität der NF-Verstärker mit dem phasenempfindlichen Gleichrichter verwendet. Der Ausgangsstrom des Gleichrichters wurde über ein RC-Glied mit einer Zeitkonstanten von 15 sec mit einem Linienschreiber für verschiedene Stellungen des Phasenschiebers registriert. Zwischen je zwei Einstellungen des Phasenschiebers wurde auf den Maximalwert, dessen Phasenlage in einem Vorversuch ermittelt war, eingestellt, um Fehler durch Änderungen der Dampfstrahlintensität zu eliminieren.

Der vor und nach der Registrierung des Meßwertes registrierte Maximalstrom wurde gemittelt und der Meßwert in Prozenten dieses

Mittelwertes als Funktion der Phasenlage aufgezeichnet. Über die bei der Registrierung auftretenden Schwankungen von etwa 1%, die vom Schrotrauschen des Photomultipliers herrühren, wurde graphisch gemittelt. Fig. 7, S. 107 zeigt die so erhaltenen Kurven für das ungestreute und für das Resonanzlicht. Mit in die Figur eingezeichnet wurden die bei früheren Messungen ohne Schreiber und mit kleinerer Zeitkonstante des RC-Gliedes gewonnenen Werte. Die ihnen entsprechenden Messungen des ungestreuten Lichtes fallen mit der eingezeichneten Kurve zusammen.

Auswertung der Messung. Resultat

Zur Auswertung der Messung wurde die Gl. (12), S. 103 für verschiedene Werte von A mit der Bonner Integrieranlage (Institut für instrumentelle Mathematik) gerechnet. Die Kurve Fig. 6, S. 104 wurde abgetastet, in die Integrieranlage gegeben und die Gl. (13) punktweise ausgerechnet. Ebenso wurde die Gl. (14) für zwei verschiedene Werte von A punktweise ausgerechnet. Die so erhaltenen Punkte sind in die Fig. 7 so eingezeichnet, daß die Maxima der berechneten und der gemessenen Kurve für das ungestreute Licht zusammenfallen. Auf diese Weise wird die Unsicherheit in der absoluten Phasenlage der berechneten und der gemessenen Kurve beseitigt und die gemessene Kurve für das Resonanzlicht kann nunmehr mit den für zwei verschiedene Werte von A berechneten verglichen werden.

Bei diesem Vergleich zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit der für einen A-Wert von $1{,}7 \times 10^7$/sec berechneten Kurve, während die für $A = 5{,}9 \times 10^6$/sec berechneten Werte weit außerhalb der Fehlergrenze von der gemessenen Kurve abweichen. Dem A-Wert $1{,}7 \times 10^7$/sec entspricht die von WESSEL angegebene Oszillatorenstärke von $4{,}3 \times 10^{-2}$, während $A = 5{,}9 \times 10^6$ dem Wert $f = 1{,}5 \times 10^{-2}$ entspricht, also einer Oszillatorenstärke, die 15% größer ist als der von KING angegebene Wert. Auf der abfallenden Flanke der berechneten Kurve zum Wert $A = 1{,}7 \times 10^7$ liegen die Meßwerte innerhalb der Zeichengenauigkeit mit den gerechneten Werten zusammen auf einer Kurve, während auf der Anstiegsseite die gemessenen Werte um 5° in der Phase nach kleineren A-Werten hin verschoben sind. Das deutet auf einen kleinen systematischen Fehler hin, der seine Ursache in der Unsicherheit der Spannungseinstellung an der KERR-Zelle haben könnte. Da ein Unterschied zwischen dem tatsächlichen und dem bei der Rechnung zugrunde gelegten A-Wert sich auf der abfallenden Seite der Kurve stärker bemerkbar machen müßte als auf der Anstiegsseite und da gerade dort aber Messung und Rechnung übereinstimmen, wird als Übergangswahrscheinlichkeit — unter Berücksichtigung einer gleich noch zu erläuternden Korrektur — der Wert:

$$A = 1{,}8 \times 10^7/\text{sec} \pm 30\%$$

angegeben. Die sich aus diesem Wert ergebende Oszillatorenstärke der Linie 3720 Å ist nach Gl. (1), S. 99

$$f = 4{,}6 \times 10^{-2} \pm 30\%\,.$$

Fehlerabschätzung

Fehler in der Phasenlage. Die statistischen Fehler in der Eichung des Phasenschiebers sind, wie aus der geringen Streuung der Meßwerte für das ungestreute Licht in Fig. 7 hervorgeht, vernachlässigbar klein. Ein systematischer Fehler in der Eichung des Phasenschiebers würde sich auf beide Kurven in etwa der gleichen Weise auswirken, so daß von

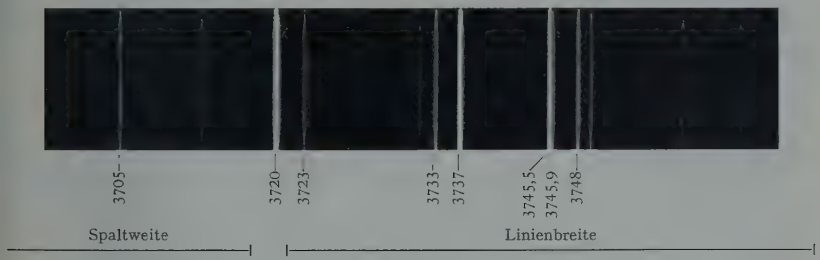


Fig. 8. Eisenspektrum in der Umgebung der Linie 3720 Å

dieser Seite mit keinem merklichen Fehler zu rechnen ist. Die Phasenkonstanz während der Messung war ebenfalls befriedigend, wie die Kontrollmessungen des ungestreuten Lichtes vor und nach der Messung des Resonanzlichtes zeigen.

Intensitätsschwankungen. Wie sich im Verlauf der Messungen zeigte, sind bis auf die Dampfstrahlintensität alle Einflußgrößen hinreichend konstant. Der fortlaufenden Abnahme der Dampfstrahlintensität wurde, wie bereits gesagt, durch stets wiederholte Messungen des Maximalwertes der Resonanzlichtkurve Rechnung getragen. Die Abnahme zwischen zwei solchen Kontrollmessungen betrug etwa 1 bis 2% und konnte durch Mittelung hinreichend genau eliminiert werden. Die zwei- bzw. dreifach gemessenen Werte des Resonanzlichtes in Fig. 7, die bei zum Teil sehr unterschiedlichen Dampfstrahlintensitäten gemessen wurden, zeigen, daß die Dichte des Dampfstrahles keinen Einfluß auf das Resultat hat.

Statistische Schwankungen. Die statistische Ungenauigkeit der Meßpunkte, die sich aus dem Schrotrauschen des Photomultipliers ergibt, wurde durch die kleine Bandbreite (0,01 Hz) der Nachweisapparatur kleiner als 1% gehalten, ist also ohne Einfluß auf das Resultat.

Fehler durch andere Linien. Wegen der geringen Intensität des Resonanzleuchtens ist es erforderlich, Ein- und Austrittsspalt des Spektrographen sehr weit zu öffnen. Die sich hieraus ergebende Breite

der Linien sowie die Breite des Austrittsspaltes sind in die — vergrößerte — Aufnahme Fig. 8 eingezeichnet. Insgesamt werden also die folgenden Linien auf den Austrittsspalt abgebildet:

Tabelle 2

Wellenlänge	3705	3720	3723	3733	3737	3745,5	3745,8	3748
Übergang	$d_3^1 - f_3^1$	$d_4^1 - f_5^1$	$d_2^1 - f_2^1$	$d_1^1 - f_1^1$	$d_3^1 - f_4^1$	$d_2^1 - f_3^1$	$d_0^1 - f_1^1$	$d_1^1 - f_2^1$
Relative Besetzung des unteren Zustandes .	0,59	1,0	0,344	0,185	0,59	0,344	0,06	0,185
Relative Oszillatorenstärke	0,16	1,0	0,25	—	0,98	0,9	1,08	0,93
Relative Übergangswahrscheinlichkeit .	0,2	1,0	0,31	—	0,93	0,79	0,44	0,68
Relative Intensität in der Hohlkathode .	0,16	1,0	0,19	0,12	0,73	0,4	0,2	0,2
Relative Intensität des Resonanzlichtes . .	0,015	1,0	0,016	0	0,42	0,12	0,01	0,03
Relative Phasenverschiebung	41°	0°	30°	—	1,2°	5,2°	24°	8,5°

Die einzelnen Zeilen der Tabelle 2 haben folgende Bedeutung:

Die relative Besetzung des unteren Zustandes der betreffenden Linie ist aus Tabelle 1 entnommen.

Die relative Oszillatorenstärke ist der Arbeit von KING [2] entnommen. Die dort angegebenen Absolutwerte sind zwar falsch, wie in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen wird, die Relativwerte sind jedoch für diese Betrachtung sicher zuverlässig genug.

Die relative Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus der relativen Oszillatorenstärke und dem Verhältnis der statistischen Gewichte von oberem und unterem Zustand.

Die relative Intensität der Linien in der Hohlkathode wurde durch Ausmessen mit dem Photomultiplier in der auch zur Messung benutzten Anordnung ermittelt.

Die relative Intensität des Resonanzlichtes ergibt sich wegen der Normierung aller Relativwerte auf die entsprechenden Werte der Linie 3720 Å einfach als das Produkt aus: Relativer Besetzung des unteren Zustandes, relativer Oszillatorenstärke und relativer Intensität der Linie in der Hohlkathode. Die relative Verschiebung der Phase gegen die Phase der Intensität des Resonanzlichtes der Linie 3720 Å wurde unter der Annahme einer sin-förmigen Modulation des eingestrahlten Lichtes ermittelt.

Aus den Daten der Tabelle 2 kann man nun den Einfluß der übrigen Linien auf das Resultat leicht abschätzen.

Wie aus Fig. 7, S. 107 hervorgeht, sind die Kurven $i(\varphi)$ und $i^*(\varphi)$ im wesentlichen nur in der Phase gegeneinander verschoben. Die Phasen-

verschiebung beträgt etwa 24°. Rechnet man die den Funktionen $I(t)$ und $I^*(t)$ entsprechenden Kurven für sin-förmig moduliertes Licht aus, so erhält man zwei um 20,3° in der Phase gegeneinander verschobene sin-Kurven. Der Unterschied zwischen dieser und der experimentell vorliegenden Modulation ist also auf die Phasenverschiebung nur von geringem Einfluß. Für die Korrektur, deren Wert wie sich noch zeigen wird, ohnehin nur klein ist, kann man also sicher mit sin-förmiger Modulation rechnen. Statt der in dieser Näherung eigentlich interessierenden Funktion

$$\tilde{I}(t) = C \cdot \sin(\omega t + \varphi) \tag{15}$$

haben wir also in Wirklichkeit die Funktion:

$$\left.\begin{aligned} I^*(t) = C^* \sin(\omega t + \varphi + \Delta\varphi) \equiv C_1 \cdot \sin(\omega t + \varphi) + \\ + C_2 \cdot \sin(\omega t + \varphi + \Delta\varphi_2) + \cdots + C_8 \cdot \sin(\omega t + \varphi + \Delta\varphi). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Den Wert des hierdurch entstehenden Fehlers können wir folgendermaßen ermitteln: φ setzen wir willkürlich gleich Null und erhalten dann aus der Identität Gl. (19), indem wir ωt einmal gleich Null und einmal gleich $\pi/2$ setzen

$$\operatorname{tg} \Delta\varphi = \frac{C_2 \cdot \sin \Delta\varphi_2 + \cdots + C_8 \cdot \sin \Delta\varphi_8}{C_1 + C_2 \cdot \cos \Delta\varphi_2 + \cdots + C_8 \cdot \cos \Delta\varphi_8}. \tag{17}$$

Setzt man die Relativwerte der Intensität des Resonanzlichtes und die Werte der Phasenverschiebung aus Tabelle 2 ein, so erhält man

$$\Delta\varphi = 1{,}7°.$$

Diese Korrektur, die sicher nicht mehr als 50% falsch ist, ist bei der Angabe des Resultats bereits berücksichtigt.

Sonstige Fehler. Höhere Terme, die mit dem Term f_5^1 kombinieren und die ihrerseits vom Grundzustand aus angeregt werden, könnten eine kleinere Übergangswahrscheinlichkeit vortäuschen. Der nächste mit dem Term f_5^1 kombinierende Term ist jedoch der Term d_4^2 mit $\nu = 44677{,}0$ der so weit im UV liegt, daß Licht, das ihn vom Grundzustand aus anregen könnte, völlig in der KERR-Zelle absorbiert würde.

Eine größere Übergangswahrscheinlichkeit könnte durch Zusammenstöße der angeregten Eisenatome mit den Restgasmolekülen vorgetäuscht werden — Zusammenstöße der Eisenatome untereinander können bei den vorliegenden Dampfdichten vernachlässigt werden —, nimmt man jedoch den Druck in der Vakuumapparatur zu 10^{-3} Torr an, dieser Wert wurde mit Sicherheit nicht überschritten, so erhält man eine mittlere freie Flugdauer von etwa 10^{-4} sec. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich [1], daß in diesem Falle nur 1% aller Atome innerhalb von 10^{-6} sec stoßen, die mittlere Lebensdauer des angsregten Zustandes ist jedoch nur $5{,}9 \times 10^{-8}$ sec.

Abschätzung des Gesamtfehlers. Der sich aus der statistischen Ungenauigkeit der Meßpunkte sowie aus der Ungenauigkeit der Phasenmessung und den anderen angeführten Fehlermöglichkeiten ergebende Gesamtfehler ist erheblich kleiner als der im Resultat angegebene Fehler von $\pm 30\%$. Mit dieser relativ weit gefaßten Fehlergrenze wurde vor allem der bereits oben erwähnten systematischen Abweichung zwischen Messung und Rechnung auf der Anstiegsseite der Kurve Fig. 7 Rechnung getragen.

Zwei den Fehlern $+$ und -30% entsprechenden Kurven sind gestrichelt in die Fig. 7 miteingezeichnet. Von diesen beiden Kurven ist auf der Anstiegs- und der Abfallsseite der Kurve je ein Punkt gerechnet, im übrigen sind die Kurve einfach als parallel verschoben zu der Meßkurve angenommen. Wie man sieht fallen alle mit Kreisen gekennzeichneten Meßpunkte, die der letzten und genauesten Messung entstammen, sowie die meisten der früheren Messungen entstammenden Punkte in diese Fehlergrenze.

Herrn Professor PAUL danke ich für sein förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für den Quarzspektrographen, dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen sowie der Firma Leybold für finanzielle Unterstützung. Des weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. MÜLLER vom Rheinisch-Westfälischen Institut für instrumentelle Mathematik, der die Rechnungen mit der Bonner Integrieranlage durchführte.

Literatur

[1] JÄGER, G.: Handbuch der Physik, Bd. 9, S. 393 (1926). — [2] KING, R. B.: Astrophys. J. **95**, 78 (1941). — [3] KING, A. S., and R. B. KING: Astrophys. J. **82**, 11 Harvard reprint 112 (1935). — [4] KOPFERMANN, H., u. G. WESSEL: Z. Physik **130**, 100 (1951). — [5] LAPORTE, O.: Z. Physik **23**, 135 (1924).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 113—124 (1957)

Aus dem Institut für Allgemeine Physik der Universität Ankara

Über Assoziation von Dipolmolekülen durch Untersuchung der Dispersion und Absorption ihrer Lösungen im dcm-Wellengebiet

Von

Erich Fischer und Numan Zengin*

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. September 1956)

Im dcm-Wellengebiet werden mit einer koaxialen Meßleitung die Werte ε', ε'' der komplexen DK $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ für Lösungen von assoziierenden Dipolmolekülen bestimmt. Bei o-Kresol und Eugenol findet man die im Falle von Assoziation zu erwartenden Abweichungen von einfachen Debye-Kurven. Die Ergebnisse bestätigen außerdem frühere dielektrische Verlustmessungen im m-Wellengebiet und damit das Verfahren zur Feststellung von Assoziation durch Bestimmung der mittleren effektiven Relaxationszeit $\bar{\tau}$. Bei N-Methylacetamid kennzeichnet sich in sehr markanter Weise dessen starke Assoziation bereits für sehr kleine Konzentrationen der Moleküle, und weiterhin wird Assoziation zwischen N-Methylacetamid und Phenol durch Untersuchung von Mischungen festgestellt.

Die Dispersion und Absorption elektromagnetischer Wellen in Lösungen und Flüssigkeiten, welche Dipolmoleküle enthalten, d.h. die Abhängigkeit ihrer komplexen DK $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ von der Frequenz $\nu\left(= \frac{\omega}{2\pi}\right)$, ist nur dann in der bekannten Debyeschen Form[1]

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \qquad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{1}$$

zu erwarten, wenn die Dipolorientierung mit einer einzigen Relaxationszeit τ erfolgt. (ε_0 = statische DK, $\varepsilon_\infty \approx n^2$ = DK für $\omega \gg \frac{1}{\tau}$; mit $\omega = 2\pi c/\lambda$ und $\tau = \lambda_0/2\pi c$ kann man in (1) $\omega\tau = \lambda_0/\lambda$ setzen. λ_0 = „Sprungwellenlänge".) Wenn mehrere Relaxationszeiten wirksam sind und damit Abweichungen von dieser Debyeschen Abhängigkeit auftreten, kann dieses zwei wesentlich verschiedene Ursachen haben. Erstens können bereits verhältnismäßig einfach aufgebaute Moleküle auf Grund ihrer Struktur (Molekülform, Eigenbeweglichkeit polarer

* Auswahl von Ergebnissen der Diss. Ankara 1956 von Numan Zengin.

[1] Debye, P.: Polare Molekeln. Leipzig: S. Hirzel 1929.

Gruppen) mehrere Relaxationszeiten aufweisen[2-6], und aus gleichen Gründen besitzen langkettige polare Moleküle meistens eine ausgedehnte Relaxationszeit-Verteilung[7,8]. Als zweite Ursache kommt die Assoziation von Molekülen zu Komplexen in Frage, die zu einer Reihe von Relaxationszeiten sehr verschiedener Größe und damit zu starken Abweichungen von den DEBYEschen Formeln führen kann.

Den seit langem bekannten Einfluß der Assoziation auf die Größe der Relaxationszeiten[9] kann man in folgender Weise darstellen[10]: Für die Differenz $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ erfolge die Dispersion in Schritten $\alpha_i(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, $(\sum \alpha_i = 1)$ mit verschiedenen Relaxationszeiten τ_i. Dabei sollen τ_1, τ_2, τ_3, ... die Relaxationszeiten von Einer-Molekülen, Zweier-, Dreier- usw. -Komplexen bedeuten, und da die Relaxationszeiten in erster Näherung proportional dem Partikelvolumen (und außerdem proportional der Viskosität der Flüssigkeit) sind, werden die τ_2, τ_3 ... etwa das Zwei-, Drei- usw. -fache von τ_1 betragen. Die α_i hängen von der Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Komplexe und den mittleren Dipolmomenten derselben ab. Die Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' wird jetzt gegeben durch

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \sum \frac{\alpha_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad \varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \sum \frac{\alpha_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad \sum \alpha_i = 1. \quad (2)$$

Wenn infolge Assoziation eine Reihe genügend verschiedener τ_i-Werte in vergleichbaren Gewichtsanteilen α_i vorliegt, wird also die Frequenzabhängigkeit von der für einen einzigen τ-Wert gültigen DEBYEschen Form stark abweichen.

Von großer praktischer Bedeutung ist es, daß jede solche — über das ganze Frequenzgebiet gesehen — komplizierte Abhängigkeit sich in einem begrenzten Gebiet in einfacher Weise wiederum durch eine einzige Relaxationszeit $\bar{\tau}$ darstellen läßt, und zwar gilt dies für genügend kleine Frequenzen, bei denen $\omega^2 \tau_i^2 \ll 1$ für alle i ist. Denn mit $\omega^2 \tau_i^2 \ll 1$ wird $\varepsilon' \approx \varepsilon_0$, $\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \bar{\tau}$ mit $\bar{\tau} = \sum \alpha_i \tau_i$, was formal mit der Folgerung aus der DEBYEschen Formel (1) für $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ übereinstimmt[9,10]. Man kann diese mittlere Relaxationszeit $\bar{\tau}$ (effektive Langwellen-Relaxationszeit) sehr einfach durch Messung von ε'' bei einer einzigen (hinreichend kleinen) Frequenz (dielektrische Verlustmessung) nach der Formel $\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \bar{\tau}$ bestimmen[9]. In ähnlicher Weise, wie man im Falle

[2] DEBYE, P.: Trans. Faraday Soc. **30**, 679 (1934).
[3] PERRIN, F.: J. Phys. Radium (7) **5**, 497 (1934).
[4] BUDÓ, A.: Phys. Z. **39**, 706 (1938).
[5] FISCHER, E.: Phys. Z. **39**, 845 (1938).
[6] BUDÓ, A., E. FISCHER u. S. MIYAMOTO: Phys. Z. **40**, 337 (1939).
[7] FISCHER, E., u. G. KLAGES: Phys. Z. **40**, 721 (1939).
[8] KLAGES, G.: Phys. Z. **43**, 151 (1942).
[9] FISCHER, E.: Phys. Z. **40**, 645 (1939).
[10] FISCHER, E.: Z. Naturforsch. **6a**, 446 (1951).

verdünnter Lösungen von Dipolmolekülen aus dem $\bar{\tau}$-Wert gegebenenfalls auf das Vorhandensein mehrerer Relaxationszeiten (als Folge der Struktur des Einzelmoleküls) schließen kann[11], läßt sich auch bei konzentrierteren Lösungen aus dem gemessenen $\bar{\tau}$-Wert bereits eine vorhandene Assoziation erkennen. Denn wegen $\tau_2, \tau_3, \cdots > \tau_1$ wird $\bar{\tau} = \sum \alpha_i \tau_i > \tau_1$ gefunden, was leicht festzustellen ist, da der für den Fall nichtvorhandener Assoziation zu erwartende τ_1-Wert mit guter

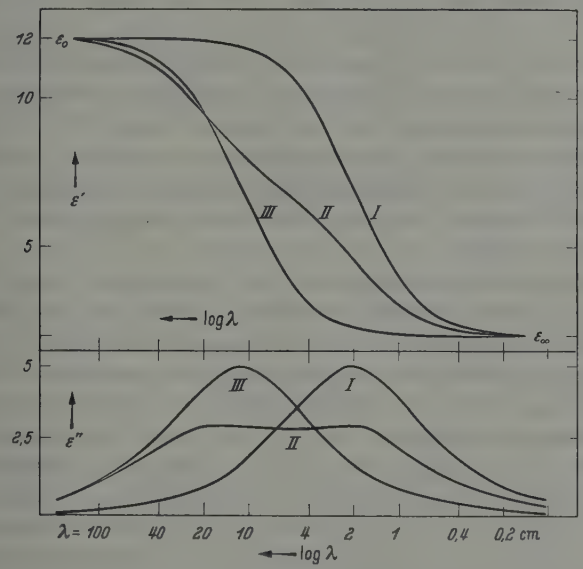


Fig. 1. Wellenlängenabhängigkeit von ε' und ε'': *I* Debye-Kurven für eine einzige Relaxationszeit (keine Assoziation). *II* Für zwei verschiedene Relaxationszeiten zur Veranschaulichung des Assoziationseinflusses. *III* Die *II* bei langen Wellen approximierenden Debye-Kurven ($\bar{\tau}$-Methode)

Genauigkeit aus den Moleküldaten (Volumen, Form, innere Beweglichkeit) und der Viskosität der Lösung abgeschätzt bzw. durch Messung in genügend verdünnter Lösung bestimmt werden kann. Die Erhöhung des $\bar{\tau}$-Wertes gegenüber τ_1 bedeutet, daß die Debye-Kurve, welche (mit $\bar{\tau}$) bei genügend kleinen Frequenzen den Verlauf von ε'' noch genau darzustellen vermag, gegenüber der Debye-Kurve (mit τ_1), die man ohne Assoziation erwarten würde, nach längeren Wellen hin verschoben ist.

In Fig. 1 ist dieses Verhalten einer Flüssigkeit oder Lösung mit assoziierenden Molekülen an einem einfachen Beispiel veranschaulicht. Die Dispersion der DK ε' (Abhängigkeit von log λ) zwischen den angenommenen Grenzwerten $\varepsilon_0 = 12$, $\varepsilon_\infty = 2$ und der Verlauf von ε'' sind als Debye-Kurven *I* zunächst gezeichnet unter der Annahme einer einzigen Relaxationszeit $\tau_1 = 1{,}06 \cdot 10^{-11}$ sec ($\lambda_{01} = 2$ cm), die den ohne Assoziation

[11] Fischer, E.: Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949); **9a**, 909 (1954).

erwarteten Wert darstellen soll. Die Kurven *II* folgen unter der Annahme, daß für einen Anteil $\frac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = 5$ dieselbe Relaxationszeit τ_1 (nichtassoziierte Moleküle), für den anderen Anteil $\frac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = 5$ jedoch infolge Assoziation (vereinfachend zusammengefaßt) ein Wert $\tau_2 = 10 \cdot \tau_1 = 1{,}06 \cdot 10^{-10}$ sec ($\lambda_{02} = 20$ cm) gilt. Die gegenüber *I* nach langen Wellen verschobenen, außerdem abgeflachten Kurven *II* sind nun ihrerseits in Vergleich gesetzt mit DEBYE-Kurven *III* für die mittlere Relaxationszeit $\bar{\tau} = \frac{1}{2} \cdot 1{,}06\,(10^{-10} + 10^{-11})$ sec $= 5{,}83 \cdot 10^{-11}$ sec $= 5{,}5\,\tau_1$ ($\bar{\lambda}_0 = 11$ cm). Bei genügend kleinen Frequenzen (m-Wellengebiet) stimmen *II* und *III* überein, und in diesem Approximationsbereich ist also durch einen einzigen Meßpunkt ε'', welcher $\bar{\tau}$ bestimmt und das 5,5fache des Erwartungswertes von Kurve *I* ergibt, die Assoziation bereits sicher festzustellen. Darüber hinaus muß dann — als Bestätigung — eine detaillierte Aufnahme des Frequenzverlaufs von ε' und ε'' bei kürzeren Wellen zu den charakteristischen Abweichungen von den DEBYE-Kurven führen.

Durch die summarische Methode der $\bar{\tau}$-Bestimmung (aus ε'') bei genügend langen Wellen wurden bereits[12, 13] eine Reihe von Dipolmolekülen auf ihre Assoziation hin untersucht. Die Erhöhung von $\bar{\tau}$ gegenüber τ_1 nahm dabei im Falle von Assoziation im allgemeinen zu mit Erhöhen der Konzentration der Dipolmoleküle im unpolaren Lösungsmittel (CCl_4 oder Benzol). Aufgabe dieser Arbeit ist es, durch Messung bei kürzeren Wellen die infolge Assoziation zu erwartenden Abweichungen von den DEBYE-Kurven aufzuzeigen (Abweichung von *II* gegen *III*). Dabei soll zugleich der Anschluß an die Ergebnisse der $\bar{\tau}$-Messungen hergestellt werden und somit eine Prüfung der summarischen $\bar{\tau}$-Methode erfolgen. Deshalb wurden zunächst zwei Beispiele (o-Kresol, Eugenol) gewählt, für welche die $\bar{\tau}$-Bestimmung bei langen Wellen bereits auf Assoziation schließen ließ. Dann wird ein Fall sehr starker Assoziation mit sehr markanten Abweichungen von den DEBYE-Kurven untersucht (N-Methylacetamid) und schließlich Lösungen mit zwei Sorten von Dipolmolekülen (Phenol und N-Methylacetamid), welche miteinander assoziieren können.

Die Messungen von ε' und ε'' wurden bei Wellenlängen von etwa 67; 42; 28 und 14 cm mit den Apparaturen und nach der Methode durchgeführt, die von F. DIERINGER[14] beschrieben wurden. Die statische DK ε_0 der Lösungen bestimmte man mit einer DK-Präzisionsapparatur (Quarzresonanz, $\lambda = 200$ m). Als ε_∞ wurde der Wert $\varepsilon_{\infty l} + \Delta n^2$ angenommen ($\varepsilon_{\infty l}$ = DK des Lösungsmittels, Δn^2 = Änderung des Quadrats

[12] FISCHER, E.: Z. Naturforsch. **8a**, 168 (1953); **9a**, 360 (1954).

[13] FISCHER, E., u. R. FESSLER: Z. Naturforsch. **8a**, 177 (1953).

[14] DIERINGER, F.: Z. Physik **145**, 184 (1956). Siehe auch FISCHER, E., u. F. DIERINGER: Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara **4** (2), 40 (1952).

des Brechungsindex der NaD-Linie gegenüber n_D^2 des Lösungsmittels). Die angegebenen Werte der Viskosität η der Lösungen wurden mit einem OSTWALD-Viskosimeter gemessen.

Von den benutzten Lösungsmitteln wurde CCl_4 p. a. in einer Umlaufapparatur über P_2O_5, Benzol p. a. über Na destilliert. o-Kresol, Eugenol, Phenol, N-Methylacetamid (in den besten erhältlichen Reinheitsgraden) wurden mehrmals, z. T. unter vermindertem Druck, destilliert.

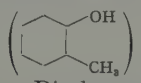
1. o-Kresol. Für o-Kresol  besteht die Möglichkeit einer Assoziation durch H-Brücken-Bindung zwischen den OH-Gruppen der Moleküle. Daraufhin untersucht wurden Lösungen in CCl_4 (bei 21° C) bis zu einer Konzentration von etwa 50 Mol-% und als Ergebnisse haben wir die interpolierten Werte für die Konzentrationen 10; 20; 30; 40 und 50 Mol-% wiedergegeben. Tabelle 1 a) enthält jeweils die Grenzwerte der DK ε_0 und ε_∞, ferner die Viskosität η und schließlich die auf Grund der früheren ε''-Messungen[12] im m-Wellengebiet ($\nu = 66{,}10$ MHz) bestimmten mittleren (effektiven) Relaxationszeiten $\bar{\tau}$. Letztere wurden aus den derzeitigen Meßwerten ε'' nach der Beziehung $\varepsilon'' = (\varepsilon - \varepsilon_\infty)\omega\bar{\tau}$ (mit einer Temperaturkorrektur auf 21° C) erhalten. In Fig. 2 sind nun die DEBYE-Kurven ε', ε'' für diese $\bar{\tau}$-Werte gezeichnet, so daß sie den Approximationskurven *III* von Fig. 1 für das Gebiet genügend langer Wellen entsprechen. Dazu sind die jetzt bei den vier Wellenlängen zwischen 67 und 14 cm gemessenen Werte ε' und ε'' eingetragen. Man erkennt zunächst, daß bei längeren Wellen (etwa oberhalb 40 cm) die ε''-Meßpunkte sich gut der jeweiligen ε''-DEBYE-Kurve anpassen, d. h.,

Tabelle 1

Mol-%	ε_0	ε_∞	$\eta \cdot 10^2$	$\bar{\tau} \cdot 10^{11}$
	a) o-Kresol in CCl_4 (21° C)			
10	2,496	2,267	1,18	2,10
20	2,800	2,300	1,44	3,10
30	3,120	2,333	1,74	4,05
40	3,498	2,362	2,13	4,97
50	3,930	2,389	2,64	5,80
	b) Eugenol in CCl_4 (27° C)			
10	3,015	2,257	1,09	4,30
25	4,220	2,299	1,47	6,95
50	5,940	2,363	2,54	11,22
70	7,280	2,403	3,80	14,53
	c) N-Methylacetamid in Benzol (25° C)			
1,001	2,582	2,270	0,61	6,0
1,989	3,208	2,268	0,62	—
3,504	4,721	2,266	0,64	—
5,009	7,579	2,262	0,66	—

daß Übereinstimmung mit der $\bar{\tau}$-Bestimmung innerhalb der Fehlergrenzen beider Messungen besteht. Bei kürzeren Wellen erfolgt dann (beginnend bei 28 cm, sehr deutlich bei 14 cm) die für Assoziation zu erwartende Abweichung im Sinne einer Abflachung und Verbreiterung des ε''-Verlaufs, so wie er in Fig. 1 (Kurve *II* gegenüber *III*) veranschaulicht war. Dem entspricht auch die über die Fehlergrenze hinausgehende Abweichung der ε'-Meßpunkte für $\lambda = 14$ cm (bei Konzentration $\gtrsim 30\%$)

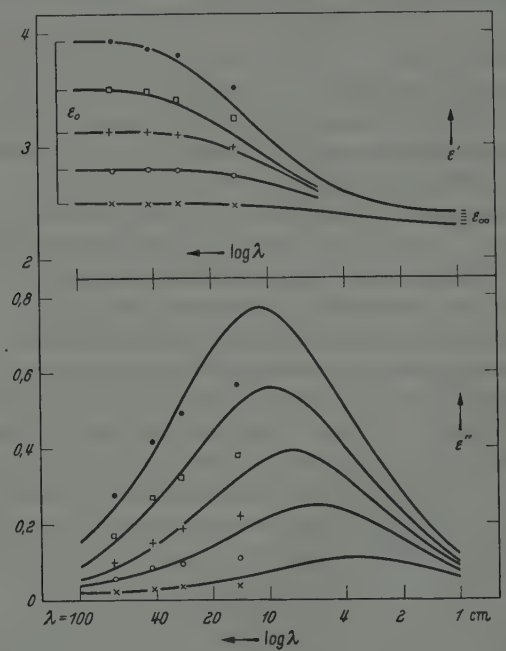


Fig. 2. ε' und ε'' für Lösungen von o-Kresol in CCl_4, 10 (×), 20 (○), 30 (+), 40 (□) und 50 (●) Mol-%. DEBYE-Kurven nach $\bar{\tau}$-Messungen im m-Wellengebiet

derart, daß ε' einen im allgemeinen flacheren Abfall als die DEBYE-Kurven zeigt. Man erkennt weiterhin die Verschiebung des Dispersions- und Absorptionsgebiets nach längeren Wellen mit Erhöhen der Konzentration, welche (außer durch die Erhöhung der Viskosität) durch die Assoziation bedingt ist (Verschiebung von *III* gegen *I* in Fig. 1). Dies wird durch die auf Grund der $\bar{\tau}$-Werte gezeichneten DEBYE-Kurven deutlich und erweist die Brauchbarkeit der summarischen Methode der $\bar{\tau}$-Bestimmung im Langwellengebiet. Dort wurde als Grenzwert für große Verdünnung $\bar{\tau} = 1{,}1 \cdot 10^{-11}$ sec (21° C, $\eta = 0{,}96 \cdot 10^{-2}$) gemessen, was eine Sprungwellenlänge $\bar{\lambda}_0$ (Wellenlänge für das Maximum der ε''-DEBYE-Kurve) von 2,1 cm bedeutet. Demgegenüber könnte die Verschiebung nach langen Wellen, welche bei Erhöhen der Konzentration

bis zu 50 Mol-% allein der Zunahme der Viskosität η von 0,96 bis 2,64 ($\cdot 10^{-2}$) zuzuschreiben wäre, nur bis zu einer Sprungwellenlänge $\bar{\lambda}_0$ der DEBYE-Approximationskurve von etwa 5,8 cm gehen, während eine solche bis zu 11 cm beobachtet wird. Sowohl diese bereits durch die frühere $\bar{\tau}$-Messung festgestellte Tatsache, als auch der jetzt beobachtete Frequenzverlauf von ε', ε'', der zunächst Übereinstimmung und dann die charakteristische Abflachung zeigt, lassen sicher auf Assoziation von

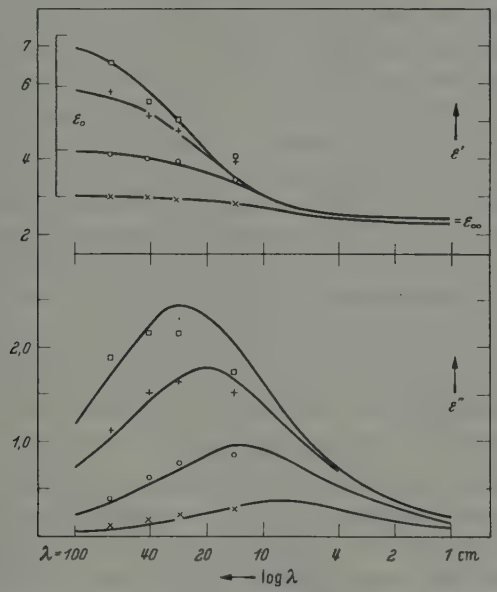
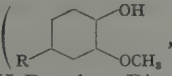


Fig. 3. ε' und ε'' für Lösungen von Eugenol in CCl_4, 10 (×), 25 (o), 50 (+) und 70 (□) Mol-%. DEBYE-Kurven nach $\bar{\tau}$-Messungen im m-Wellengebiet

o-Kresol schließen. Daß für nichtassoziierte o-Kresolmoleküle (in sehr verdünnter Lösung) bereits zwei Relaxationszeiten (die eine für die molekülfeste, die andere für die bewegliche Momentkomponente) anzunehmen sind, beeinträchtigt diese Schlußfolgerung nicht, weil die von dieser Eigenschaft der Einzelmoleküle herrührende Abflachung der ε', ε''-Kurven (auf Grund der $\bar{\tau}$-Messungen in verdünnten Lösungen) auch für die hier untersuchten Konzentrationen im wesentlichen erst im cm-Wellengebiet zu erwarten ist. Nur insofern kann im untersuchten Wellenbereich die Molekülstruktur noch einen gewissen Einfluß haben, als für die Zweier-, Dreier- usw. -Komplexe nicht eine einfache Reihe (zunehmender) τ-Werte zu erwarten ist, sondern eine entsprechende Reihe von τ-Wertepaaren.

2. Eugenol. Für Eugenol 

, R: $-CH_2CH=CH_2$ ist ebenfalls Assoziation durch H-Brücken-Bindung möglich, wie bereits

$\bar{\tau}$-Bestimmungen im m-Wellengebiet zeigten, indem die Werte τ/η bei höheren Konzentrationen den bei starker Verdünnung gemessenen Wert weit überstiegen[12].

Tabelle 1 b) enthält die Daten ε_0, ε_∞, η der jetzt im dcm-Wellengebiet (bei 27° C) untersuchten Lösungen und die für sie aus Messungen bei langen Wellen (für 27° C) folgenden $\bar{\tau}$-Werte. In Fig. 3 sind die diesen $\bar{\tau}$-Werten entsprechenden Debye-Kurven ε', ε'' gezeichnet. Die im dcm-Wellengebiet zwischen $\lambda = 67$ und 14 cm erhaltenen Meßpunkte ε', ε'' schließen sich anfangs (bei längeren Wellen) wieder diesen Debye-Kurven an, während bei kürzeren Wellen die für Assoziation charakteristischen Abweichungen auftreten. Die Übereinstimmung mit den Debye-Kurven wäre bei längeren Wellen noch etwas besser, wenn diese ein wenig nach der Seite längerer Wellen verschoben wären ($\bar{\tau}$-Werte um einige Prozent größer, noch innerhalb der Fehlergrenzen von $\bar{\tau}$), und zugleich wären dann die Abweichungen bei kürzeren Wellen noch etwas ausgeprägter. Das Resultat (Verschiebung der ε', ε''-Kurven nach längeren Wellen mit Erhöhen der Konzentration, stärker als proportional η; Abflachung des ε', ε''-Verlaufs) und die Schlußfolgerungen (Assoziation; Zuverlässigkeit der $\bar{\tau}$-Methode) sind die gleichen wie im Falle o-Kresol.

3. N-Methylacetamid in Benzol. Die Moleküle des N-Methylacetamids ($H_3C{-}C(=O){-}N(H){-}CH_3$) können miteinander assoziieren durch Ausbildung der (durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verstärkten) H-Brücke $-C{=}O \cdots H{-}N-$, welche in der Eiweißchemie als die zwischen Peptidketten wirkende Verknüpfung von großer Bedeutung ist. Durch $\bar{\tau}$-Bestimmungen im Gebiet der m-Wellen[15] war bereits sehr starke Assoziation für kleine Konzentrationen von N-Methylacetamid in Benzol festgestellt worden. Während man für das nichtassoziierte Molekül (bei sehr starker Verdünnung) $\bar{\tau} \approx 0{,}9 \cdot 10^{-11}$ (25° C), d.h. $\bar{\lambda}_0 \approx 1{,}7$ cm, erhielt, war der Wert für eine Lösung von 1 Mol-% bei 25° C bereits auf $\bar{\tau} = 6{,}0 \cdot 10^{-11}$ (entsprechend $\bar{\lambda}_0 = 11{,}3$ cm) gestiegen (bei nur wenig geänderter Viskosität). Bereits bei Lösungen von 1 Mol-% und etwas darüber führt demnach die Assoziation zu einer Verschiebung des Dispersions- und Absorptionsgebiets vom cm- in das dcm-Wellengebiet.

Wir untersuchten daher bei Wellenlängen zwischen 66 und 14 cm die vier in Tabelle 1 c) näher charakterisierten Lösungen von 1 bis 5 mol-%. Die gemessenen ε', ε''-Werte sind in Fig. 4 wiedergegeben. Für die Konzentration 1,001 Mol-% haben wir die Debye-Kurven ε', ε'' für den bei m-Wellen bestimmten $\bar{\tau}$-Wert $6{,}0 \cdot 10^{-11}$ eingezeichnet. Bei den längeren Wellen (66; 40 cm) schließen sich die ε''-Meßpunkte dieser Debye-Kurve an und bestätigen damit diesen hohen $\bar{\tau}$-Wert, der bereits

[15] Fischer, E.: Noch unveröffentlichte Messungen.

auf starke Assoziation schließen ließ. Wie danach zu erwarten ist, wird dann bei kürzeren Wellenlängen die charakteristische Abweichung der ε''-Messungen von der DEBYE-Kurve deutlich. Auch der ε'-Meßpunkt für $\lambda = 14$ cm weicht in erwartetem Sinne von der ε'-DEBYE-Kurve ab. Für die Lösung von 1,989 Mol-% ist das Maximum der gemessenen

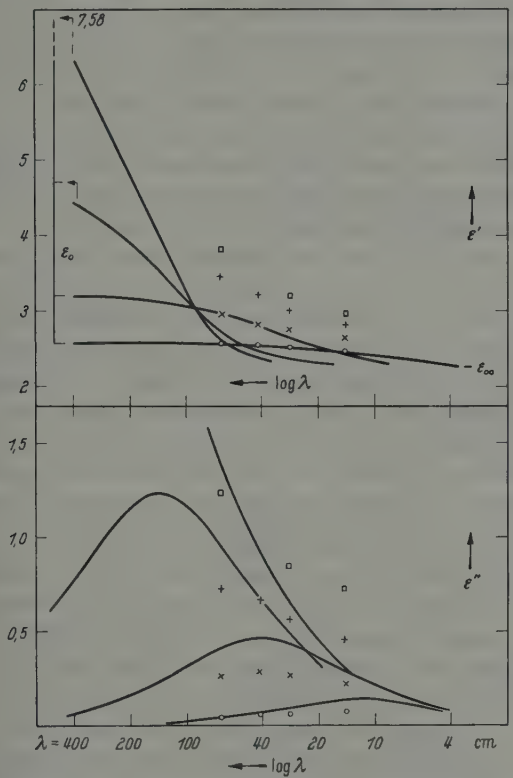


Fig. 4. ε' und ε'' für Lösungen von N-Methylacetamid in Benzol, 1,001 (o), 1,989 (×), 3,504 (+) und 5,009 (□) Mol-%. DEBYE-Kurven eingezeichnet

ε''-Werte bereits inmitten des von uns benutzten Wellenlängenbereichs, etwa bei $\lambda = 40$ cm. Zum Vergleich haben wir in Fig. 4 deshalb DEBYE-Kurven ε', ε'' mit einer Sprungwellenlänge $\bar{\lambda}_0 = 40$ cm gezeichnet. Mit dieser oder nur mit einer noch längeren Sprungwellenlänge wäre der ε''-Verlauf im m-Wellengebiet und damit der $\bar{\tau}$-Wert ($21 \cdot 10^{-11}$ sec mindestens) wiederzugeben. Die Abweichung der Meßpunkte von diesen Kurven ist sehr ausgeprägt. ε'' verläuft im dcm-Gebiet viel flacher und das Maximum bleibt weit unter dem Wert $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2$ zurück. Entsprechend liegen bei 28 und 14 cm auch die gemessenen ε'-Werte oberhalb der ε'-DEBYE-Kurve. Für die noch größeren Konzentrationen

3,504 und 5,009 Mol-% befinden wir uns mit den Meßwellenlängen von 66 bis 14 cm schon auf der (kurzwelligen) Seite des Dispersionsgebiets, in welchem ε'' mit zunehmender Frequenz abnimmt. Hier wurden DEBYE-Kurven ε', ε'' zum Zwecke einer qualitativen Veranschaulichung der großen Abweichungen so gezeichnet, daß die gemessenen ε''-Werte nahe den ε''-DEBYE-Kurven liegen. Das ist für $\bar{\lambda}_0$-Werte von etwa 140 cm (3,5 Mol-%) und 240 cm (5 Mol-%) der Fall. Um ε'' bei genügend langen Wellen ($\lambda > 10$ m) und damit die $\bar{\tau}$-Werte richtig wiederzugeben, müßten diese DEBYE-Kurven noch weiter nach längeren Wellen verschoben sein, und die im dcm-Gebiet gemessenen ε''-Werte würden von ihnen viel stärker abweichen. Doch zeigt bereits der Vergleich mit den in Fig. 4 eingezeichneten DEBYE-Kurven, daß der Verlauf von ε'' viel flacher ist und daß auch die für diese Konzentrationen im dcm-Gebiet gemessenen ε'-Werte weit entfernt von den ε'-DEBYE-Kurven liegen.

Die besonders starke Assoziation von N-Methylacetamid zeigt sich also sowohl in den Abweichungen von den DEBYE-Kurven als auch in der weitgehenden Verschiebung des Dispersions- und Absorptionsgebiets nach langen Wellen hin, welche — ausgehend vom $\bar{\tau}$ bzw. $\bar{\lambda}_0$-Wert für unendliche Verdünnung bis zu denjenigen für 5 Mol-% Lösung — mindestens zwei Größenordnungen beträgt. Die Assoziation muß also in der Ausbildung langer Molekülketten bestehen (polymere Assoziation).

4. Mischungen von N-Methylacetamid und Phenol in Benzol. Mischungen von N-Methylacetamid und Phenol sollten daraufhin untersucht werden, ob neben der Eigenassoziation dieser beiden Moleküle auch Assoziation zwischen den beiden Molekülarten auftritt. Eine solche Untersuchung ist als Modellfall von Bedeutung für das Problem der Affinität phenolischer OH-Gruppen zur Brückenbindung zwischen Peptidketten*. Tabelle 2a) enthält neben den Angaben ε_0, ε_∞ die für Wellenlängen von 66,8; 40,5 und 28,4 cm bei 20° C gemessenen ε', ε''-Werte von drei Mischungen der Gesamtkonzentration 1,5 Mol-%.

Um diese Ergebnisse zu diskutieren, sind zum Vergleich diejenigen ε''-Werte heranzuziehen, welche für den Fall zu erwarten wären, daß keine Assoziation zwischen N-Methylacetamid und Phenol stattfinden,

* Auf den Zusammenhang mit den Problemen der Farbstoffbindung an Eiweiß- und Polyamidfasern und mit der Gerbung von Leder mit den OH-Gruppen enthaltenden Gerbstoffen machte uns freundlicherweise Herr Dr. H. HÖRMANN (Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Regensburg; Direktor: Prof. Dr. W. GRASSMANN) aufmerksam. Wir haben daher die vorher erwähnten $\bar{\tau}$-Bestimmungen an sehr verdünnten N-Methylacetamid-Lösungen, die im Hinblick auf die Assoziation auch eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit mit einschließen, erweitert auf entsprechende Mischungen mit Phenol. Über diese im m-Wellengebiet durchgeführten Untersuchungen[15] an sehr verdünnten Lösungen und Mischungen soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

d.h. nur die den jeweiligen Konzentrationen der Anteile zugehörige Eigenassoziation sich auswirken würde. Die für die betreffenden Konzentrationen von N-Methylacetamid maßgeblichen ε''-Werte konnten oberhalb 1 Mol-% der vorher bei 25° C gemessenen ε''-Konzentrationsabhängigkeit entnommen werden mit einer nach einigen Messungen der Temperaturabhängigkeit vorgenommenen Reduktion auf 20° C. Unterhalb 1 Mol-% ergaben die ε''-Messungen bei längeren Wellen[15], wenn man nach ihnen DEBYE-Kurven zu den kürzeren Wellen hin fortsetzt, für dieses Gebiet genauere ε''-Werte, die als maximal mögliche gelten, wenn man dort noch gewisse Abweichungen von den ε''-DEBYE-Kurven infolge Eigenassoziation in Betracht zieht. Diese ε''-Werte für den N-Methylacetamid-Anteil sind in Tabelle 2a) jeweils als erste der in Klammern gesetzten Daten angegeben, als zweite die den Phenolanteilen zugehörigen Werte. Diese letzteren ergeben sich aus den früheren ε''-Messungen an Phenollösungen im m-Wellengebiet[12], da bei den betreffenden Konzentrationen die $\bar{\tau}$-Werte für Phenol noch alle bei $1 \cdot 10^{-11}$ sec liegen, so daß eine Extrapolation mit ε''-DEBYE-Kurven bis zu $\lambda = 28$ cm als sehr genaue Darstellung der Werte anzusehen ist.

Die bei dcm-Wellen gemessenen ε''-Werte der Mischungen übersteigen nun erheblich die Summe der ε''-Werte, welche für die Anteile

Tabelle 2. *Mischungen N-Methylacetamid/Phenol in Benzol* (20° C)

Mol-% N-Meth.	Mol-% Phenol	ε_0	ε_∞	$\lambda = 66{,}81$ cm ε'	$\lambda = 66{,}81$ cm ε''	$\lambda = 40{,}72$ cm ε'	$\lambda = 40{,}72$ cm ε''	$\lambda = 28{,}40$ cm ε'	$\lambda = 28{,}40$ cm ε''
a) Verschiedene Mischverhältnisse bei Gesamtkonzentration 1,5 Mol-%									
0,405	1,095	2,462	2,284	2,45	0,037 (0,0068) (0,0011)	2,45	0,043 (0,0115) (0,0018)	2,44	0,053 (0,015) (0,0026)
0,734	0,766	2,567	2,283	2,55	0,063 (0,028) (0,0008)	2,53	0,069 (0,042) (0,0013)	2,51	0,083 (0,053) (0,0018)
1,114	0,386	2,699	2,281	2,65	0,094 (0,083) (0,0004)	2,61	0,105 (0,101) (0,0006)	2,57	0,124 (0,114) (0,0009)
b) Mischungen 1:1 von verschiedenen Gesamtkonzentrationen									
0,500	0,500	2,455	2,282	2,45	0,040 (0,011) (0,0005)	2,45	0,047 (0,018) (0,0008)	2,45	0,058 (0,025) (0,0012)
0,994	0,994	2,693	2,283	2,67	0,090 (0,065) (0,001)	2,65	0,121 (0,082) (0,0016)	2,62	0,133 (0,094) (0,0024)
1,356	1,356	2,873	2,283	2,84	0,143 (0,125) (0,0014)	2,79	0,180 (0,145) (0,0023)	2,73	0,194 (0,150) (0,0032)

unter der Voraussetzung des Ausbleibens einer gegenseitigen Wechselwirkung zu erwarten sind. Besonders stark ist die Diskrepanz bei etwa 1:1-Mischung und auf der Seite des größeren Phenol-Anteils, während auf der Seite größeren N-Methylacetamid-Anteils die im Vergleich zu Phenol viel stärkere Eigenassoziation von N-Methylacetamid die Zusatzwirkung von nur wenig Phenol nicht so auffällig werden läßt. Da im untersuchten Wellenlängenbereich ε'' mit der Frequenz zunimmt, man sich also noch auf der langwelligen Seite des Dispersionsgebiets befindet, bedeuten die Erhöhungen der ε''-Werte (gegenüber der Summe der für die beiden Anteile unabhängig berechneten Werte) eine Verschiebung des Dispersionsgebietes nach längeren Wellen hin, d.h. eine Erhöhung von $\bar{\tau}$ durch wechselseitige Assoziation der beiden Komponenten.

Tabelle 2b) enthält weitere Messungen an 1:1-Mischungen für drei verschiedene Gesamtkonzentrationen (1,00; 1,988; 2,712 Mol-%), bei denen der Vergleich der gemessenen ε''-Werte mit der Summe der Werte für die unabhängig voneinander betrachteten Anteile wiederum die starke Assoziation zwischen N-Methylacetamid und Phenol in den Mischungen erkennen läßt.

Eine weitergehende Untersuchung der Assoziation sowohl für N-Methylacetamid allein als auch für seine Mischungen mit Phenol hat, da diese Assoziation bereits bei kleinen Konzentrationen sehr stark einsetzt, sich zunächst mit Messungen der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit auf das Gebiet sehr kleiner Konzentrationen zu beschränken, wenn man verwertbare Aussagen erhalten will[15]. In diesem Falle ist die ε''-Messung (dielektrische Verlustmessung) auf der — stets durch eine Debye-Kurve darstellbaren — langwelligen Seite der ε''-Kurve die einfachste und noch am besten auswertbare Methode ($\bar{\tau}$-Methode), weil andererseits die mühevolle vollständige Messung der Frequenzabhängigkeit von ε', ε'' hierbei nicht mit der zur vollen Verwertung notwendigen Genauigkeit durchzuführen ist. Die hier mitgeteilten Messungen in einem Teilbereich des Dispersions- und Absorptionsgebiets von N-Methylacetamid-Lösungen (und seine Beeinflussung durch Phenolzusatz) sollten zunächst qualitativ den Einfluß der Assoziation deutlich machen und außerdem (wie bei o-Kresol und Eugenol) durch Vergleich mit einigen Ergebnissen der $\bar{\tau}$-Methode deren Zuverlässigkeit erweisen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 125—131 (1957)

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

Die γ-γ-Winkelkorrelation der Reaktion $Be^9(\alpha, n\gamma\gamma)C^{12}$ und der Spin des zweiten Anregungszustandes von C^{12}*

Von

K. G. Steffen** und H. Neuert

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Juli 1956)

Die Winkelkorrelation der γ-γ-Kaskade (3,22/4,43 MeV) beim Zerfall des zweiten angeregten Zustandes von C^{12} wurde an der Reaktion Be^9 (α, $n\gamma\gamma$) C^{12} mit einer NaJ-Zähler-Koinzidenzapparatur gemessen, um eine Aussage über den Spin des zweiten Anregungszustandes von C^{12} zu erhalten. Dabei wurde der starke isotrope Anteil an n-γ-Koinzidenzen durch Messung der Neutronenansprechwahrscheinlichkeit des NaJ-Zählers abgeschätzt und eliminiert. Es ergab sich eine reine γ-γ-Anisotropie von etwa 100%. Die Diskussion der möglichen Spinfolgen zeigt, daß die gemessene Anisotropie am besten mit dem Wert 0^+ für den zweiten Anregungszustand von C^{12} verträglich ist.

Bei der Bestrahlung von Beryllium mit Polonium-α-Teilchen führt die auftretende Neutronenemission nicht nur auf den Grundzustand und auf den ersten Anregungszustand (4,43 MeV) des C^{12}, sondern mit geringerer Wahrscheinlichkeit auch auf den zweiten angeregten Zustand (7,65 MeV). Beim Übergang dieses zweiten Anregungszustandes in den Grundzustand tritt eine γ-γ-Kaskade (3,22/4,43 MeV) auf, deren relative Häufigkeit gegenüber der 4,43 MeV-Strahlung bei dicker Be-Schicht etwa 3% beträgt[1,2]. Um eine Aussage über den Spin des zweiten Anregungszustandes des C^{12} zu gewinnen, wurde die Winkelkorrelation dieser γ-γ-Kaskade gemessen. Das zugehörige Zerfallsschema der Reaktion Be^9 (α, $n\gamma\gamma$) C^{12} wurde bereits an anderer Stelle dargestellt[3].

Die Messung wurde mit einer Szintillationszähler-Koinzidenzapparatur ausgeführt. Die Impulse der beiden Zähler wurden über je einen etwa 300fach verstärkenden Breitbandverstärker und einen daran anschließenden Diskriminator und Impulsformer auf eine Koinzidenzstufe gegeben; gezählt wurden sowohl die Koinzidenzrate als auch die

* Herrn Professor Dr. F. Kirchner zum 60. Geburtstag.

** Hamburger Dissertation Teil I.

[1] Uebergang, R. G.: Austral. J. Phys. **7**, 280 (1954).

[2] Beghian, L.E., H.H. Halban, T. Husain u. L.G. Sanders: Phys. Rev. **90**, 1129 (1953).

[3] Steffen, K. G., O. Hinrichs u. H. Neuert: Z. Physik **145**, 156 (1956).

Einzelzählraten der beiden Zähler hinter den Diskriminatoren. Die Zähler arbeiteten mit zylindrischen NaJ (Tl)-Kristallen von 25 mm Durchmesser und 20 mm Dicke und mit Multipliern des Typs FS 9-A; sie waren mit 60 cm hohen dünnen Al-Ständern auf einem Drehgestell montiert, das eine genaue Einstellung des Winkels Θ zwischen den Zählerachsen ermöglichte. Das Po-Präparat, das nur in einer Stärke von etwa 10 mC zur Verfügung stand, war in der Drehachse auf einem dünnen Holzstab befestigt; es hatte einen Durchmesser von 5 mm und war in der

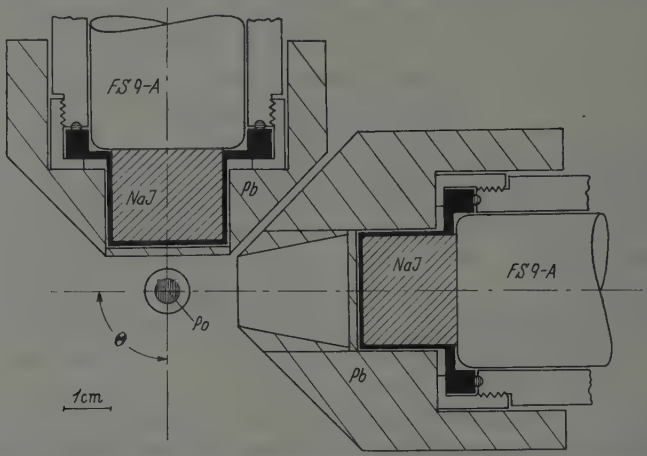


Fig. 1. Zähleranordnung bei der C^{13}-γ-γ-Winkelkorrelationsmessung (waagerechter Schnitt)

Mitte eines waagerecht liegenden Pt-Tellers aufgebracht und mit einer etwa 1 μ dicken Glimmerschicht abgedeckt. Eine Be-Scheibe von einigen Zehntel Millimetern Dicke und etwa 8 mm Durchmesser lag darauf und wurde bei der Messung des Nulleffektes entfernt. Wählt man die Dicke der Be-Schicht klein gegen die Reichweite der α-Teilchen, so tritt die γ-γ-Kaskade gegenüber der übrigen Strahlung stärker in Erscheinung. Das Intensitätsverhältnis zwischen der 3,2 MeV-Strahlung und der 4,43 MeV-Strahlung ist dann etwa 10%[1]. Obgleich dieses Verhältnis bei dicker Be-Schicht nur etwa 3% beträgt, mußte hier aus Intensitätsgründen mit einer dicken Be-Schicht gearbeitet werden.

Ebenfalls aus Gründen der Intensität mußten die Zähler-Raumwinkel so groß wie möglich gewählt und die Messungen auf die Winkel $\Theta = 90°$, $\Theta = 180°$ und $\Theta = 270°$ beschränkt werden. Fig. 1 zeigt die Anordnung von Zählern und Präparat im waagerechten Schnitt. Es war dabei zu berücksichtigen, daß der Einfluß von Störkoinzidenzen, die unter anderem durch gestreute γ-Quanten hervorgerufen werden, so weitgehend wie möglich eliminiert werden mußte. Die Diskriminatoren waren auf 0,8 bis 0,9 MeV eingestellt, so daß Vernichtungsstrahlung nicht

gezählt werden konnte. Die Diskriminatoren wurden vor und nach der Messung mit einem Cs^{137}-Präparat geeicht. Um langsame zeitliche Schwankungen in der Apparatur auszugleichen, wurden die Diskriminatorspannungen während der Messung von Zeit zu Zeit so nachgeregelt, daß die Zählraten etwa konstant blieben. Die Einstellung einer noch höheren Diskriminatorspannung wäre, um Streukoinzidenzen mit Sicherheit zu verhindern, vorteilhaft gewesen, verbot sich aber aus Intensitätsgründen.

Es wurde daher außerdem angestrebt, durch die Anordnung der Zähler und geeigneter Absorber die Störkoinzidenzen auszuschalten. Die Zähler waren frontal mit 2 mm Blei abgeschirmt, um das Eindringen von Elektronen in die Kristalle zu verhindern. Nach den Seiten hin waren beide Zähler von dicken konischen Pb-Blenden umgeben. Der fest montierte Zähler war, um eine möglichst große Zählrate zu erhalten, nahe an das Präparat herangebracht. Der schwenkbare Zähler war weiter zurückgesetzt. Dadurch wurde der relative Raumwinkel zwischen den beiden Kristallen verkleinert und weitgehend unabhängig von der Winkeleinstellung Θ.

Die Messung der Winkelkorrelation erstreckte sich auf eine reine Meßzeit von etwa 500 Std. Zweimal täglich wurde der Winkel zwischen den Zählern geändert; zu Beginn und zum Schluß einer solchen Einzelmessung wurde jedesmal eine Nulleffektmessung ohne Beryllium durchgeführt. Die Nulleffekt-Koinzidenzrate (etwa 0,13/min) betrug etwa 40% der mit Beryllium gemessenen Koinzidenzrate (etwa 0,31/min); es wurden daher etwa 40% der Gesamtmeßzeit auf die Messung des Nulleffektes verwandt. Die mit Beryllium erhaltenen Zählraten betrugen etwa 140/min für den schwenkbaren Zähler 1 und 830/min für den festen Zähler 2. Die Nulleffekt-Zählraten waren entsprechend 60/min bzw. 310/min.

Die Auflösungszeit des Koinzidenzkreises betrug $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ sec. Die Rate der zufälligen Koinzidenzen machte demnach weniger als 0,2% der gemessenen Koinzidenzrate aus und konnte daher unberücksichtigt bleiben. Bei der Auswertung wurden die mit Beryllium erhaltenen Koinzidenzraten mit Hilfe der gleichzeitig gemessenen Einzelzählraten für leichte Schwankungen in den Zählerempfindlichkeiten korrigiert. Dabei wurde ein aus den Meßergebnissen entnommener empirischer Zusammenhang zwischen den Einzelzählraten und der Koinzidenzrate zugrunde gelegt. Nach Abzug der für verschiedene Winkel Θ getrennt gemittelten Nulleffekt-Koinzidenzrate ergaben sich daraus die folgenden echten Koinzidenzraten $K(\Theta)$:

$$\frac{K(180°)}{K(90°)} = 0{,}194 \quad = 0{,}178$$

$$\frac{K(270°)}{K(90° + 270°)} = 0{,}168 \quad = 0{,}172 \,.$$

Damit erhält man eine gemessene Anisotropie

$$a' = \frac{K(180°) - K(90° + 270°)}{K(90° + 270°)} = +\,12{,}7\% \pm 6{,}9\%.$$

Der angegebene Fehler ist der mittlere statistische Fehler.

Da die NaJ-Zähler auch auf die vorhandenen Po + Be-Neutronen merklich ansprachen, ist in den gemessenen Koinzidenzen ein Anteil von n-γ-Koinzidenzen enthalten. Diese stammen im wesentlichen von der auf den ersten Anregungszustand des C^{12} führenden Neutronenemission in Koinzidenz mit dem γ-Übergang dieses Anregungszustandes in den Grundzustand (4,43 MeV). Um den Einfluß dieser n-γ-Koinzidenzen auf die gemessene Anisotropie abzuschätzen, wurde die Winkelkorrelation der n-γ-Kaskade gesondert gemessen. Eine Darstellung dieser Messung findet sich an anderer Stelle[4]; es ergab sich eine praktisch isotrope Korrelation.

Außerdem mußte die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zähler für diese Neutronen ermittelt werden. Dazu boten sich drei verschiedene Möglichkeiten. Die Neutronenansprechwahrscheinlichkeit läßt sich zunächst aus den Zählraten der oben beschriebenen Winkelkorrelationsmessung entnehmen. Es seien ε_i^γ bzw. ε_i^n die Ansprechwahrscheinlichkeiten des Zählers $i\,(i = 1{,}2)$ für die γ-Strahlung bzw. für die Neutronen des Po + Be-Präparates und ω_i die zugehörigen Raumwinkel in Einheiten von 4π. a sei das hier vorhandene Häufigkeitsverhältnis zwischen allen auftretenden Neutronen und allen γ-Quanten; es beträgt etwa 1,6. Dann gilt für die echten Zählraten (ohne Nullefekt)

$$N_i = C\,(\varepsilon_i^\gamma + a\,\varepsilon_i^n)\,\omega_i, \qquad i = 1,\ 2.$$

Die echte Koinzidenzrate K ist die Summe der γ-γ-Koinzidenzrate $K_{\gamma\gamma}$ und der n-γ-Koinzidenzrate $K_{n\gamma}$. Die beiden Anteile haben die Gestalt

$$K_{\gamma\gamma} = 2C \cdot \omega_1 \varepsilon_1^\gamma \omega_2 \varepsilon_2^\gamma \cdot 0{,}03$$
$$K_{n\gamma} = C \cdot (\omega_1 \varepsilon_1^n \omega_2 \varepsilon_2^\gamma + \omega_1 \varepsilon_1^\gamma \cdot \omega_2 \varepsilon_2^n).$$

Der Faktor 0,03 in $K_{\gamma\gamma}$ ist das Häufigkeitsverhältnis zwischen der 3,22 MeV-γ-Strahlung und der 4,43 MeV-γ-Strahlung. Setzt man hierin $\varepsilon_1^\gamma = \varepsilon_2^\gamma$ und $\varepsilon_1^n = \varepsilon_2^n$, was für diese Abschätzung sicher erlaubt ist, so wird

$$K = K_{\gamma\gamma} + K_{n\gamma} = 2C\,\omega_1\omega_2 \cdot (0{,}03\,\varepsilon^\gamma + \varepsilon^n).$$

Daraus erhält man durch Quotientenbildung

$$\frac{K}{2N_1\omega_2} = \frac{K}{2N_2\omega_1} = \frac{\varepsilon^\gamma(0{,}03\,\varepsilon^\gamma + \varepsilon^n)}{\varepsilon^\gamma + a \cdot \varepsilon^n} \approx 0{,}03\,\varepsilon^\gamma + \varepsilon^n \quad \text{für} \quad \varepsilon^n \ll \varepsilon^\gamma.$$

[4] Siehe Fußnote 3 auf S. 125.

Die Zählerraumwinkel wurden mit einem fein ausgeblendeten γ-Strahl ausgemessen und ergaben sich zu $\omega_1 = 1{,}2\%$ und $\omega_2 = 6\%$. Setzt man diese Werte und die aus der Messung gewonnenen mittleren Zählraten ein, so erhält man

$$0{,}03\,\varepsilon^{\gamma} + \varepsilon^{n} = \tfrac{1}{2}(K/2N_1\omega_2 + K/2N_2\omega_1) = \tfrac{1}{2}(1{,}9\% + 1{,}5\%) = 1{,}7\%.$$

Da die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zähler für die C^{12}-γ-Strahlung etwa 10% betrug, folgt hieraus eine Neutronenansprechwahrscheinlichkeit $\varepsilon^{n} = 1{,}4\%$.

Das andere Verfahren zur Bestimmung der Neutronenempfindlichkeit beruht auf Absorptionsmessungen, die mit Blei- und Paraffinschichten verschiedener Dicke durchgeführt wurden. Mit der Po + Be-Quelle ergab sich eine Neutronen-Ansprechwahrscheinlichkeit $\varepsilon^{n} = 1{,}5\%$. Ferner ergab sich für eine DD-Neutronenquelle $\varepsilon^{n} = 0{,}5\%$; diesem Wert wird man jedoch für die Auswertung ein geringeres Gewicht beimessen, da die DD-Neutronen eine geringere Energie besitzen als die Po + Be-Neutronen.

Zusammenfassend wird man daher auf Grund der Messungen annehmen dürfen, daß die Ansprechwahrscheinlichkeit der NaJ-Zähler für die Po + Be-Neutronen etwa $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ der Ansprechwahrscheinlichkeit für die γ-Quanten betrug. Da die n-γ-Kaskade etwa 30mal so häufig auftritt wie die γ-γ-Kaskade, sind also in den gemessenen Koinzidenzen etwa 4mal so viel n-γ-Koinzidenzen enthalten wie γ-γ-Koinzidenzen. Bezeichnet man den relativen Anteil der γ-γ-Koinzidenzen mit σ, so ist $\sigma = 0{,}20$. Wie aus den folgenden Ausführungen hervorgeht, fällt die noch vorhandene Unsicherheit in der Größe von σ für die Auswertung der Meßergebnisse nicht sehr ins Gewicht.

Mit den Ergebnissen der Zusatzmessungen ist es nun möglich, den Einfluß der Neutronen auf die gemessene Anisotropie a' zu berücksichtigen. Wenn nämlich die n-γ-Koinzidenzen einen Bruchteil $(1-\sigma) = 0{,}80$ der gemessenen Koinzidenzrate ausmachen und eine isotrope Winkelkorrelation besitzen, dann hat die gemessene Winkelkorrelation die Gestalt

$$w'(\Theta) = \sigma \cdot w(\Theta) + (1-\sigma),$$

wenn $w(\Theta)$ die nach Kugelfunktionen entwickelte reine γ-γ-Winkelkorrelation ist:

$$w(\Theta) = 1 + a_2 P_2(\cos\Theta) + a_4 P_4(\cos\Theta).$$

Aus der gemessenen Anisotropie

$$a' = \frac{w'(180°) - w'(90°)}{w'(90°)}$$

ergibt sich durch Einsetzen der Legendre-Polynome und Auflösen nach a_4

$$a_4 = \frac{8}{\sigma} \cdot \frac{a'}{5 - 3a'} - 4a_2 \frac{3 + a'}{5 - 3a'}.$$

Setzt man darin die experimentell gefundenen Werte $a' = 0{,}127$ und $\sigma = 0{,}20$ ein, so erhält man als Zusammenhang zwischen a_2 und a_4

$$a_4 = 1{,}10 - 2{,}71\, a_2 .$$

Die Koeffizienten a_2 und a_4 enthalten noch den Fehler, der durch die endliche Winkelauflösung der Zähler bedingt ist. Daher wurden sie nach der von Lawson und Frauenfelder[5] angegebenen Methode durch Korrektionsfaktoren auf die einer scharfen Winkelmessung entsprechenden Werte A_2 bzw. A_4 reduziert. Es ergab sich

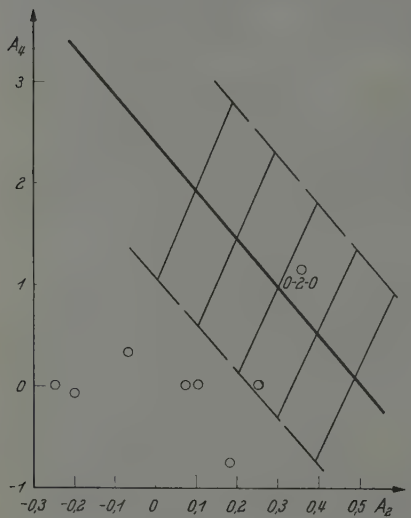


Fig. 2. Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Winkelkorrelations-Koeffizienten A_2 und A_4

$$A_2 = 1{,}24\, a_2 \quad \text{und} \quad A_4 = 2{,}16\, a_4 .$$

Zwischen den korrigierten Winkelkorrelations-Koeffizienten besteht demnach die Gleichung

$$A_4 = 2{,}37 - 4{,}72\, A_2 .$$

Dieser lineare Zusammenhang ist in Fig. 2 graphisch aufgetragen. Die schraffierte Umgebung der Geraden gibt den statistischen Fehler in der Messung von a' an. Die theoretischen Koeffizienten A_2 und A_4 wurden für die in Frage kommenden Spinfolgen errechnet und als Kreise ebenfalls in das Diagramm eingezeichnet; sie sind mit den zugehörigen Anisotropien in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie die Fig. 2 zeigt, liegt der Kreis für die Kaskade $I_a(L_1)\, I_b(L_2)\, I_c = 0\,(2)\,2\,(2)\,0$ am nächsten an der gemessenen Geraden. Die Messung spricht also dafür, daß der zweite angeregte Zustand des C^{12} den Spin 0 besitzt. Die aus dem Meßergebnis folgende

Tabelle 1

I_a	(L_1)	I_b	(L_2)	I_c	A_2	A_4	Anisotropie A %
4	(2)	2	(2)	0	0,1020	0,0091	+ 16,7
3	(1)	2	(2)	0	0,0715	0	+ 11,2
3	(2)	2	(2)	0	− 0,2040	− 0,0816	− 33,4
2	(1)	2	(2)	0	0,2500	0	+ 42,8
2	(2)	2	(2)	0	− 0,0766	0,3265	+ 7,7
1	(1)	2	(2)	0	− 0,2500	0	− 33,3
1	(2)	2	(2)	0	0,1787	− 0,762	− 33,2
0	(2)	2	(2)	0	0,3571	1,143	+ 100,0

[5] Lawson, J. S., u. H. Frauenfelder: Phys. Rev. **91**, 649 (1953).

korrigierte Anisotropie beträgt ($95 \pm 50\%$) in Übereinstimmung mit dem für diesen Spin zu erwartenden theoretischen Wert von 100%.

Das Ergebnis steht in Einklang mit einer Arbeit von SEED[6], der die gleiche C^{12}-γ-γ-Winkelkorrelation an der Kernreaktion N^{14} (d, α) C^{12*} gemessen hat und eine ebenfalls positive Anisotropie fand. Sie betrug etwa ($55 \pm 45\%$). Seine 5 Meßpunkte deuten eine Gestalt der Winkelkorrelation an, die mit der für den Spin 0 zu erwartenden qualitativ übereinstimmt. Auch bei den Kernen Be^8, O^{16} und Ne^{20} existieren offenbar niedrig liegende 0^+-Anregungszustände. Sie lassen sich nach MORINAGA[7] möglicherweise als Zustände starker Kerndeformation gemeinsam erklären.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

[6] SEED, J.: Phil. Mag. **46**, 100 (1955).
[7] MORINAGA, H.: Phys. Rev. **101**, 254 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 132—140 (1957)

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

Über die 208/113 keV-γ-γ-Kaskade des Hafniums^{177}

Von

K. G. Steffen*

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Juli 1956)

Es wurde die Winkelkorrelation $W(\Theta)$ der 208/113 keV-γ-γ-Kaskade des Hf^{177} mit einer NaJ-Szintillationszählerapparatur erneut gemessen. Für $W(\Theta) = \sum_{k=0}^{2} A_{2k} P_{2k}(\cos\Theta)$ ergaben sich die Koeffizienten $A_0 = 1{,}000 \pm 0{,}002$; $A_2 = -0{,}146 \pm 0{,}004$; $A_4 = 0{,}004 \pm 0{,}006$. Verwendet man den neuerdings gemessenen Spin 7/2 für den Grundzustand des Hf^{177} und legt man dem Termschema die Rotationsspinfolge $7/2^-$, $9/2^-$, $11/2^-$ für die untersten 3 Niveaus zugrunde, so folgen aus der obigen Messung für den dritten Anregungszustand die Werte $9/2^+$. Für die 208 keV-Strahlung ergibt sich eine Mischung von etwa 3,4% M1- und 96,6% E2-Strahlung.

Lutetium^{177} zerfällt mit einer Halbwertszeit von 6,8 Tagen durch β^--Strahlung in Hafnium^{177}; das von Marmier und Boehm[1] aufgestellte Zerfallsschema ist in Fig. 1 dargestellt. Der β^--Übergang führt zu 7% auf den dritten angeregten Zustand des Hf^{177}, der dann im wesentlichen über eine γ-γ-Kaskade von 208 und 113 keV in den Grundzustand übergeht. Durch Messung der Konversionskoeffizienten wurde von verschiedenen Autoren[1, 2] mit guter Sicherheit festgestellt, daß es sich um eine $E1$-$E2$-Kaskade handelt. Für den zweiten Übergang schlossen Marmier und Boehm, daß eine möglicherweise vorhandene $M1$-Beimischung kleiner als 2% ist.

Die zweite in Fig. 1 dargestellte γ-γ-Kaskade von 72 und 250 keV tritt gegenüber der 208/113 keV-Kaskade nur mit einer relativen Häufigkeit von etwa 1% auf. Der zweite angeregte Zustand, über den diese Kaskade führt, ist daher lange Zeit nicht bekannt gewesen, wurde aber neuerdings von mehreren Autoren durch Coulomb-Anregung des Hf^{177} bestätigt[3, 4, 5].

---

* Hamburger Dissertation, Teil II.

[1] Marmier, P., u. F. Boehm: Phys. Rev. **97**, 103 (1955).
[2] McGowan, F. K., E. D. Klema u. P. A. Bell: Phys. Rev. **85**, 152 (1952).
[3] McClelland, C., H. Mark u. C. Goodman: Phys. Rev. **97**, 1191 (1955).
[4] Stelson, P. H., u. F. K. McGowan: Phys. Rev. **99**, 112 (1955).
[5] Heydenburg, N. P., u. G. H. Temmer: Phys. Rev. **100**, 150 (1955).

Auf Grund einer Hyperfeinstrukturmessung hatte RASMUSSEN[6] im Jahre 1935 geschlossen, daß der Spin des Hf^{177}-Grundzustandes $\leq 3/2$ ist. In neuerer Zeit erhoben sich jedoch Zweifel an dieser Aussage, weil die Theorie von BOHR und MOTTELSON auf Grund der Deformation des Hf-Kerns einen Spin 7/2 (bei negativer Parität) voraussagt[7]. Die Energien der untersten drei Niveaus genügen sehr gut einer Rotatorformel

$$E = \text{const} \cdot \big(I(I+1) - I_0(I_0+1)\big),$$

wenn man für den Spin des Grundzustandes $I_0 = 7/2$ und für den Spin des ersten bzw. des zweiten angeregten Zustandes $I = 9/2$ bzw. 11/2 einsetzt[5]. Eine vor kurzem von SPECK und JENKINS[8] durchgeführte erneute Hyperfeinstrukturmessung hat den theoretisch erwarteten Spin 7/2 für den Grundzustand bestätigt.

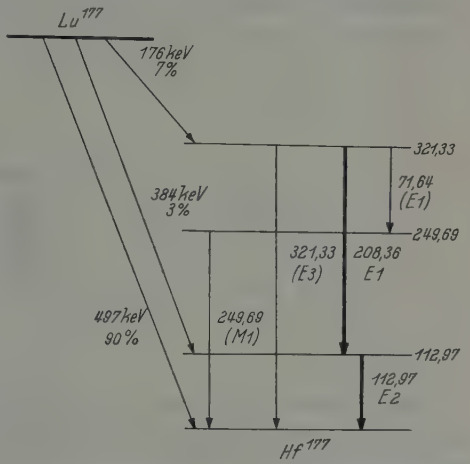


Fig. 1. Zerfallsschema des Lu^{177} nach MARMIER und BOHEM[1]

Die Winkelkorrelation der 208/113 keV-Kaskade, die ebenfalls Schlüsse auf die Spins der beteiligten Niveaus zuläßt, wurde zuerst 1952 von MCGOWAN, KLEMA und BELL[9] ausgemessen und an Hand der von RASMUSSEN angegebenen Werte für den Spin des Grundzustandes interpretiert. Die im vergangenen Jahre veröffentlichten theoretischen Voraussagen über den Spin des Grundzustandes ließen eine neue Diskussion wünschenswert erscheinen. Hierzu wurde eine erneute Messung der Winkelkorrelation mit möglichst großer Genauigkeit durchgeführt. Inzwischen von HARTMANN und WIEDLING[10] mitgeteilte Meßergebnisse über den gleichen Gegenstand führten bei Zugrundelegung der RASMUSSENschen Spinwerte ebenfalls nicht zu einer widerspruchsfreien Deutung. Die hier durchgeführten Messungen werden im folgenden dargestellt und auf Grund des neuen Spinwertes für den Grundzustand gedeutet.

Die Messungen wurden mit der gleichen Szintillationszählerapparatur durchgeführt, die bereits in der vorangehenden Arbeit[11] beschrieben

[6] RASMUSSEN, E.: Naturwiss. **23**, 69 (1935).
[7] MOTTELSON, B. R., u. S. G. NILSSON: Phys. Rev. **99**, 1615 (1955).
[8] SPECK, D. R., u. F. A. JENKINS: Phys. Rev. **101**, 1831 (1956).
[9] Siehe Fußnote 2 auf S. 132.
[10] HARTMANN, B., u. T. WIEDLING: Phil. Mag. **46**, 1139 (1955).
[11] STEFFEN, K. G., u. H. NEUERT: Z. Physik **147**, 125 (1956).

worden ist. Es wurden zwei verschieden starke Präparate (I bzw. II) aus pulverförmigem Lu_2O_3 verwandt, das im pile aktiviert worden war und in kleine zylindrische Zellophanbeutel von 1 mm Durchmesser abgefüllt wurde.

Die Anordnung von Präparat und Zählern zeigt Fig. 2. Die Zähler hatten beide die gleiche Geometrie. Sie waren mit konischen Bleiblenden versehen, die in Verbindung mit einer geeignet gewählten Einstellung der Diskriminatoren den Zweck hatten, durch Streuung verursachte Störkoinzidenzen auszuschalten. Der Diskriminator des schwenkbaren

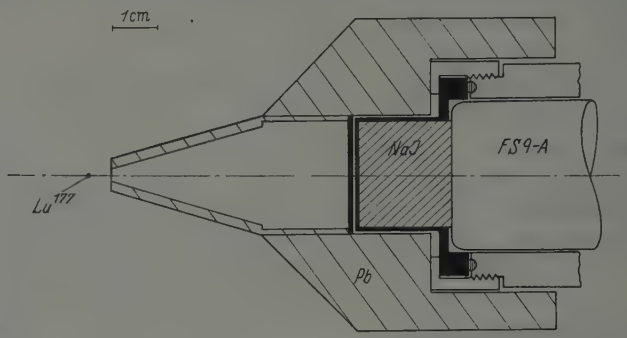


Fig. 2. Anordnung von Präparat und Zähler bei der Hf^{177}-γ-γ-Winkelkorrelationsmessung (waagerechter Schnitt)

Zählers war auf etwa 180 keV eingestellt, so daß er auf die 113 keV-Strahlung nicht ansprach. Die Diskriminatoreinstellung des festen Zählers lag bei etwa 90 keV, so daß dieser Zähler die 113 keV-Strahlung registrierte, nicht aber Quanten geringerer Energie. Frontal waren die Zähler mit 1,5 mm Aluminium abgeschirmt, um das Eindringen von Elektronen in die Kristalle zu verhindern. Durch diese Anordnung wurde bewirkt, daß der Anteil von Störkoinzidenzen höchstens 0,02% der Koinzidenzrate ausmachte.

Bei der Messung mit Präparat I wurden in einer reinen Meßzeit von 42,5 Std. $4{,}2 \cdot 10^5$ echte Koinzidenzen registriert. Alle 15 min wurde der Winkel zwischen den Zählern geändert; gemessen wurde bei den Winkeln $\Theta = 90°$, 110°, 135°, 160°, 180° und bei den entsprechenden, zu 180° symmetrisch liegenden Winkeln. Die mittleren Zählraten waren $N_1 = 1{,}3 \cdot 10^5$ pro Minute für den schwenkbaren Zähler und $N_2 = 2{,}5 \cdot 10^5$ pro Minute für den festen Zähler. Die echte Koinzidenzrate betrug im Mittel 165 pro Minute bei 40 zufälligen Koinzidenzen pro Minute; die zufälligen Koinzidenzen machten also 24% der echten Koinzidenzen aus.

Die Auflösungszeit des Koinzidenzkreises wurde sowohl vor und nach der Messung als auch zwischendurch mit zwei getrennten Präparaten insgesamt fünfmal gemessen. Sie betrug im Mittel $3{,}77 \cdot 10^{-8}$ sec; die

erhaltenen Werte liegen zwischen 3,5 und $3{,}9 \cdot 10^{-8}$ sec. Bei der Auswertung wurde die Auflösungszeit jeweils durch lineare Interpolation zwischen diesen Werten ermittelt; daraus wurden durch Multiplikation mit den zugehörigen Einzelzählraten für jeden Meßpunkt die zufälligen Koinzidenzen berechnet und von den gemessenen Koinzidenzen abgezogen.

Die verbleibenden echten Koinzidenzen wurden dann für leichte Schwankungen in den Zählerdiskriminierungen korrigiert. Das dabei benutzte Verfahren fußt auf einem empirischen Zusammenhang zwischen den Einzelzählraten und der Koinzidenzrate. Dieser Zusammenhang wurde in einer Zusatzmessung ermittelt, welche bei unabhängig variierter Diskriminierung der beiden Zähler die echte Koinzidenzrate als Funktion der Einzelzählraten N_1 und N_2 ergab. Das Ergebnis wurde als Kurvenschar graphisch aufgetragen und ermöglichte es, mit Hilfe der gleichzeitig gemessenen Einzelzählraten N_1 und N_2 die Koinzidenzrate für jeden Meßpunkt auf konstante Zählerdiskriminierungen zu reduzieren.

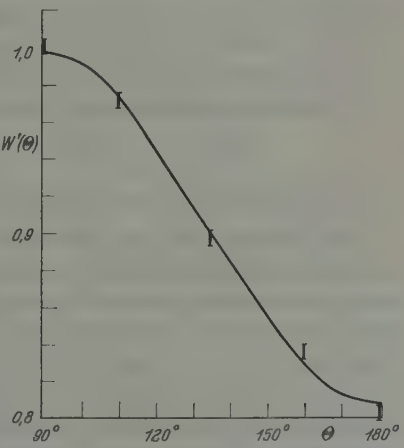


Fig. 3. Gemessene Hf^{177}-Winkelkorrelation der 208/113 keV-γ-γ-Kaskade (ohne Raumwinkelkorrektion). Die ausgezogene Kurve ist die nach kleinsten Quadraten angepaßte Funktion $W'(\Theta) = A'_0 + A'_2 P_2(\cos\Theta) + A'_4 P_4(\cos\Theta)$

Die korrigierten Koinzidenzraten wurden für die verschiedenen Winkel Θ mit ihren statistischen Gewichten addiert und nach der Methode der kleinsten Quadrate[12] durch eine Funktion

$$W'(\Theta) = A'_0 + A'_2 P_2(\cos\Theta) + A'_4 P_4(\cos\Theta)$$

angepaßt. Dabei sind die P_{2k} LEGENDREsche Kugelfunktionen. Die Meßwerte mit ihren statistischen Fehlern und die angepaßte Funktion $W'(\Theta)$ sind in Fig. 3 dargestellt.

Die gemessene Winkelkorrelation $W'(\Theta)$ ist abgeschwächt durch den Einfluß der endlichen Zähler-Raumwinkel; die Koeffizienten A' sind daher noch durch Korrektionsfaktoren auf den Fall scharfer Winkelmessung zu reduzieren. Diese Korrektionsfaktoren wurden nach dem von LAWSON und FRAUENFELDER[13] angegebenen Verfahren ermittelt. Dazu wurde die differentielle Ansprechwahrscheinlichkeit der Zähler durch Abtasten mit einem fein ausgeblendeten γ-Strahl experimentell

[12] ROSE, M. E.: Phys. Rev. **91**, 610 (1953).
[13] LAWSON, J. S., u. H. FRAUENFELDER: Phys. Rev. **91**, 649 (1953).

bestimmt. Als Zusammenhang zwischen den korrigierten Koeffizienten A_{2k} und den gemessenen Koeffizienten A'_{2k} ergab sich

$$A_2 = 1{,}0587 \cdot A'_2 \quad \text{und} \quad A_4 = 1{,}1929 \cdot A'_4.$$

Damit wurden als Ergebnis der Messung die folgenden Winkelkorrelationskoeffizienten erhalten:

$$\begin{aligned} A_0 &= 1{,}0000 \pm 0{,}0022 \\ A_2 &= -0{,}1456 \pm 0{,}0039 \\ A_4 &= 0{,}0043 \pm 0{,}0055 \end{aligned}$$

Aus diesen Werten folgt eine Anisotropie

$$A = -20{,}1\,\% \pm 0{,}6\,\%.$$

Alle angegebenen Fehler sind mittlere statistische Fehler.

Das Präparat II war stärker als das Präparat I und hatte eine geringere spezifische Aktivität. Die Messung an diesem Präparat wurde unter etwa den gleichen Bedingungen und mit etwa der gleichen statistischen Genauigkeit durchgeführt; sie lieferte eine Anisotropie von $-18{,}3\,\%$.

Die Abweichung gegenüber dem oben erhaltenen Wert erklärt sich durch Streuung und Absorption der Strahlung im Präparat. Die im folgenden dargestellte Berechnung dieses Effektes ergibt, daß er die Winkelkorrelation selbst bei Präparatdurchmessern von einigen Zehntel-Millimetern noch merklich beeinflussen kann, wenn das Präparat eine hohe Ordnungszahl besitzt und die emittierte Strahlung weich ist. Nimmt man ein zylindersymmetrisches Präparat vom Radius R an, dessen Achse auf der Zählerebene senkrecht steht, und bezeichnet man die Absorptionskoeffizienten der beiden γ-Quanten im Präparat mit α_1 bzw. α_2, so wird die Intensität der unter dem Winkel Θ emittierten γ-γ-Kaskaden durch Absorption im Präparat geschwächt um den Faktor

$$S_{\text{abs}}(R, \Theta) = \frac{1}{R^2} \int_{-R}^{R} \int_{-\sqrt{R^2-x^2}}^{\sqrt{R^2-x^2}} e^{-\alpha_1 \left(\sqrt{R^2-x^2}-y\right) - \alpha_2 \left\{\sqrt{R^2-(x\cos\Theta - y\sin\Theta)^2} - (x\sin\Theta + y\cos\Theta)\right\}} \, dx\, dy.$$

Den Schwächungsfaktor S_{streu} für Compton-Streuung im Präparat erhält man, wenn man in der Gleichung die Koeffizienten α_i durch die Schwächungskoeffizienten σ_i für Compton-Streuung im Präparat ersetzt (dabei liegt die Annahme zugrunde, daß die gestreuten Quanten eine in erster Näherung isotrope Korrelation liefern bzw. so weich sind, daß sie nicht registriert werden).

Das Doppelintegral ist in geschlossener Form nicht ausführbar. Es wurde daher für die beim Präparat II vorliegenden Bedingungen ($R_{Lu} = 0{,}2\,mm$; $\alpha_1 = 25{,}0$; $\alpha_2 = 3{,}74$; $\sigma_1 = 1{,}8$; $\sigma_2 = 0{,}93\ cm^{-1}$) für die Winkel $\Theta = 90°$ und $\Theta = 180°$ mit Hilfe einer Näherungsformel von COLLATZ* numerisch berechnet. Dabei mußte die obenstehende Formel für den Schwächungsfaktor S noch insofern modifiziert werden, als das Präparat keinen kreisförmigen, sondern einen näherungsweise elliptischen Querschnitt vom Achsenverhältnis 5:4 besaß. Wie aus stark vergrößerten Photographien des Präparates abgelesen werden konnte, betrug die Ausdehnung des pulverförmigen Lu_2O_2 in Richtung $\Theta = 180°$ etwa 0,8 mm, in Richtung $\Theta = 90°$ dagegen etwa 1,0 mm. Die Rechnung ergab für diesen elliptischen Querschnitt die folgenden Schwächungsfaktoren:

$$S_{abs}(90°) = 63{,}70\% \qquad S(90°)_{streu} = 95{,}24\%$$
$$S_{abs}(180°) = 64{,}26\% \qquad S(180°)_{streu} = 95{,}60\%$$

In dem betrachteten Fall erfährt danach die Koinzidenzrate bei $\Theta = 90°$ durch Absorption im Präparat eine relative Verkleinerung um 0,9% und durch Streuung im Präparat eine zusätzliche relative Verkleinerung von 0,4%. Die beiden Effekte ergeben zusammen eine Abschwächung der Anisotropie um etwa 1,3%. Dieses Resultat liefert eine im Rahmen der Fehlergrenze vollkommen befriedigende Erklärung dafür, daß mit dem Präparat II eine um 1,8% abgeschwächte Anisotropie gemessen wurde, wenn man annimmt, daß bei dem Präparat I der Einfluß der Absorption und Streuung auf die Winkelkorrelation vernachlässigt werden kann. Diese Annahme ist deshalb berechtigt, weil die Masse des Präparates I ungefähr $^1/_{25}$ der Masse des Präparates II betrug. Für die weitere Diskussion werden daher die mit dem Präparat I gemessenen Winkelkorrelationskoeffizienten A_{2k} zugrunde gelegt.

Diese Koeffizienten sind in Tabelle 1 den von anderen Autoren gemessenen Koeffizienten gegenübergestellt. Die ersten beiden stimmen

Tabelle 1

Mit Präparat I erhaltene Winkelkorrelations-Koeffizienten

Lu_2O_3	$A_0 =$	$1{,}0000 \pm 0{,}0022$
	$A_2 =$	$-0{,}1456 \pm 0{,}0039$
	$A_4 =$	$0{,}0043 \pm 0{,}0055$

Von anderen Autoren gemessene Koeffizienten

McGOWAN, KLEMA und BELL:		$A_2 =$	$-0{,}153 \pm 0{,}016$
HARTMANN und WIEDLING:	Lu_2O_3	$A_2 =$	$-0{,}147 \pm \sim 0{,}006$
	$Lu(NO_3)_3$	$A_2 =$	$0{,}176 \pm \sim 0{,}007$

* Herrn Prof. Dr. L. COLLATZ möchte ich für seine freundliche Hilfe bei der Auswertung des Integrals herzlich danken.

mit dem hier erhaltenen Ergebnis im Rahmen der Fehlergrenze überein. Dagegen erhielten Hartmann und Wiedling[14] für eine wässerige Lösung von $Lu(NO_3)_3$ einen Koeffizienten von merklich größerem Betrage. Das könnte man dadurch deuten, daß die mit Lu_2O_3 gemessene Winkelkorrelation durch Einwirkung äußerer Felder abgeschwächt ist. Eine solche Abschwächung erscheint jedoch unwahrscheinlich, weil die Lebensdauer des Zwischenzustandes nach einer Messung von McGowan und Mitarbeitern[15] kleiner als $5 \cdot 10^{-10}$ sec ist.

Der Koeffizient A_4 ergab sich bei beiden durchgeführten Messungen von der Größe des statistischen Fehlers. Das steht im Einklang damit, daß der erste Übergang der Kaskade (208 keV) ein reiner Dipolübergang ist, denn für Kaskaden mit mindestens einem Dipolübergang ist der theoretisch berechnete Koeffizient A_4 stets null. Nimmt man außerdem an, daß der zweite Übergang von 113 keV reine Quadrupolstrahlung ist, so wird durch diese Annahme in Verbindung mit der gemessenen Winkelkorrelation die Zahl der möglichen Spinfolgen bereits außerordentlich stark eingeschränkt. Die in Tabelle 2 zusammengestellten 5 Kaskaden sind von allen reinen Dipol-Quadrupol-Kaskaden mit halbzahligen Spins und einem Grundzustands-Spin $\leq 13/2$ die einzigen, die ein negatives A_2 vom Betrage größer als 13,5 % liefern. Keine dieser Kaskaden ist mit der Annahme verträglich, daß die untersten drei Hf^{177}-Niveaus eine Rotationsfolge mit den Spins 7/2, 9/2, 11/2 bilden.

Tabelle 2

I_a	(L_1=1)	I_b	(L_2=2)	I_c	A_2
3/2		5/2		1/2	−0,2000
5/2		7/2		3/2	−0,1531
1/2		3/2		1/2	−0,2500
3/2		3/2		5/2	−0,1428
5/2		5/2		7/2	−0,1386

Andererseits ist diese Rotationsfolge jetzt außerordentlich wahrscheinlich geworden, nachdem die Messung von Speck und Jenkins[16] den von der Theorie vorhergesagten Spin 7/2 für den Grundzustand bestätigt hat; sie soll daher für die weitere Diskussion zugrunde gelegt werden. Sie hat zur Folge, daß die von Marmier und Boehm[17] als unwahrscheinlich bezeichnete Klassifizierung der 250 keV-Strahlung als $M1$-Übergang (Fig. 1) fallengelassen werden muß. Wenn der 72 keV-Übergang $E1$-Strahlung ist, dann kommen für den dritten angeregten Zustand, also den Ausgangszustand der Kaskade, nur die Spins 9/2 oder 11/2 in Frage. Daraus ergeben sich die Winkelkorrelations-Koeffizienten $A_2 = 0{,}0086$ bzw. $A_2 = -0{,}0032$ und damit eine dem Betrage nach viel

[14] Siehe Fußnote 10 auf S. 133.
[15] Siehe Fußnote 2 auf S. 132.
[16] Siehe Fußnote 8 auf S. 133.
[17] Siehe Fußnote 1 auf S. 132.

zu kleine Anisotropie, falls man für die beiden Übergänge der Kaskade reine Dipol- bzw. Quadrupolstrahlung voraussetzt.

Der Widerspruch läßt sich lösen, wenn man annimmt, daß der zweite Übergang ($E2$) eine $M1$-Beimischung enthält. In Fig. 4 ist der Koeffizient A_2 als Funktion des Mischungsverhältnisses δ für eine 9/2, 9/2, 7/2-Kaskade aufgetragen [$\delta^2 = (\text{Int } E2)/(\text{Int } M1)$]. Dem entspricht eine Mischung von 3,4% $M1$ und 96,6% $E2$. Der Spin 11/2 für den Ausgangszustand der Kaskade wird durch die Winkelkorrelationsmessung aus-

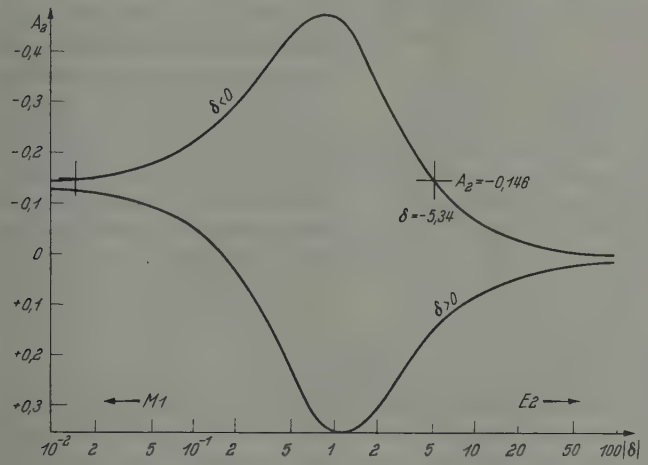


Fig. 4. Der Winkelkorrelations-Koeffizient A_2 für eine 9/2 (1) 9/2 (1 + 2) 7/2 γ-γ-Kaskade als Funktion des Mischungsverhältnisses δ

$\delta^2 = (\text{Int } E2)/(\text{Int } M1)$

geschlossen, weil sich bei einer 11/2, 9/2, 7/2-Kaskade für kein Mischungsverhältnis ein Koeffizient A_2 von der Größe des gemessenen ergibt.

Man wird also für den dritten angeregten Zustand des Hf^{177} einen Spin 9/2 anzunehmen haben. Die sich dann ergebende $M1$-Beimischung von 3,4% zu dem $E2$-Übergang der Kaskade steht scheinbar im Widerspruch zu der von Marmier und Boehm[1] aus den Konversionskoeffizienten erschlossenen Aussage, daß die $M1$-Beimischung höchstens 2% betragen kann. Diese Aussage bedarf jedoch einer Korrektur, da die von Marmier und Boehm verwendeten, von Rose[18] berechneten Konversionskoeffizienten für magnetische Multipolstrahlung (für die K-, L_I- und L_{II}-Schale) für Kerne in dem hier interessierenden Bereich mit etwa einem Faktor 0,6 zu versehen sind, weil Rose den Einfluß der endlichen Kernausdehnung nicht berücksichtigt hat[19]. Der Einfluß dieses

[18] Rose, M. E.: In K. Siegbahn, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, S. 396. Amsterdam 1955.

[19] Nordling, C., K. Siegbahn, E. Sokolowski u. A. H. Wapstra: Nucl. Phys. **1**, 326 (1956).

Korrekturfaktors auf die angegebene obere Grenze von 2% für die $M1$-Beimischung wurde abgeschätzt; es ergibt sich aus dem angegebenen Wert mit Hilfe des korrigierten Konversionskoeffizienten eine obere Grenze von etwa 5% für die $M1$-Beimischung. Die aus der Winkelkorrelation gefolgerte $M1$-Beimischung von 3,4% ist also mit dem Meßergebnis von Marmier und Boehm vereinbar.

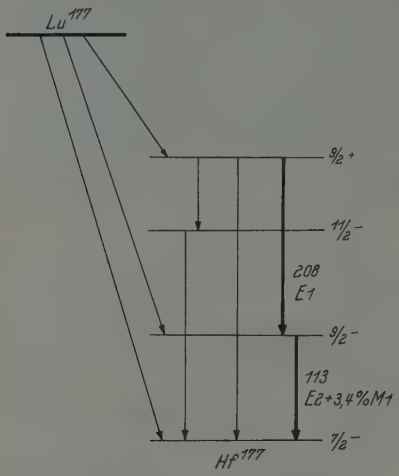


Fig. 5. Spins und Paritäten im Termschema des Hf^{177}

Man wird damit zu dem in Fig. 5 eingetragenen Ergebnis geführt: Unter Zugrundelegung der Rotations-Spinfolge $7/2^-$ für den Grundzustand, $9/2^-$ für den ersten und $11/2^-$ für den zweiten Anregungszustand ergeben sich für den dritten angeregten Zustand des Hf^{177} die Werte $9/2^+$ bei einer Mischung von etwa 3,4% $M1$ und 96,6% $E2$ für den zweiten Übergang der 208/113 keV-Kaskade.

Herrn Prof. Dr. H. Neuert möchte ich für seine Anregungen und Ratschläge bei der Betreuung dieser Arbeit herzlich danken. Für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 141—147 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen*

Von

J. K. Vogel und H. Raether

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. August 1956)

Durch Verwendung großer pd-Werte von 200 bis 1000 Torr · cm (hohe Drucke bzw. große Elektrodenabstände) gelingt es, im homogenen Feld in verschiedenen Gasen (Luft, Sauerstoff u. a.) einzelne Elektronenlawinen als Spannungsimpulse oszillographisch nachzuweisen, ohne daß wie bisher durch Dampfzusätze die Nachlieferung (γ-Effekt) weitgehend unterdrückt werden mußte. Desgleichen ist das Studium der Sekundärprozesse in reinen Gasen möglich: In Luft überwiegt der Photoeffekt die Nachlieferung durch Ionen, in Sauerstoff wird nur Photoeffekt beobachtet.

Eine reizvolle Frage aus dem Gebiet der Gasentladungsphysik ist die nach der zeitlichen und räumlichen Entwicklung einer Entladung im homogenen Feld, ausgehend von dem ersten startenden Elektron bis zur Stromsteigerung auf einige mA (Durchschlag). Von besonderem Interesse ist, bei welchen Bedingungen der Aufbau unter Ablauf von vielen Lawinengenerationen vor sich geht bzw. wann bereits die erste Lawine infolge Raumladung den Umschlag in eine Kanalentladung herbeiführt.

Um über diese Entwicklung Aufschluß zu erhalten, haben wir versucht, die einzelnen Elektronenlawinen und die durch Sekundärprozesse hervorgerufenen Nachfolgelawinen, die die Stromsteigerung bewirken, messend zu verfolgen. Einen Erfolg in dieser Richtung brachte die Anwendung der Nebelkammer, mit der es gelang, einzelne Lawinen zu beobachten und auszumessen. Das genaue Studium dieser Lawinen, insbesondere bei hohen Verstärkungen $e^{\alpha d}$ führte zur Formulierung des „Kanalaufbaus" als Gegenstück zum Aufbau in „Lawinengenerationen" (Townsend-Aufbau).

Wenn auch die Anwendung der Nebelkammer ihre Erfolge hatte, so leidet diese Methode doch an der Notwendigkeit, den Gasen einen Dampfzusatz beizumischen, um durch Tropfenbildung die Ladungsträger sichtbar zu machen. Hierdurch werden zwar die Erscheinungen wie z. B. der Einsatz des Kanalaufbaus nicht prinzipiell, sondern nur quantitativ abgeändert, wie kürzlich Versuche über den Aufbau in trockener und feuchter

* Herrn Professor Dr. F. Kirchner zum 60. Geburtstag.

Luft gezeigt haben[1]. Im Gebiet des Generationenaufbaus jedoch werden die Sekundärprozesse durch den Dampfzusatz entscheidend verändert.

Auf der Suche nach einem Weg, die Einzelprozesse auch in reinen Gasen zu untersuchen, bietet sich die elektrische Methode an:

Hierbei wird der durch die Trägerbewegung der Elektronen und Ionen erzeugte Strom oszillographisch nachgewiesen, eine Methode wie sie von der Technik der Proportionalzähler her bekannt ist[2]. Eine ausführliche Untersuchung zeigte die Brauchbarkeit dieses Verfahrens für das Studium der einzelnen Lawinenimpulse, vor allem der Sekundärprozesse[3]. Im Zusammenhang damit konnten auch Fragen der Statistik der Stoßionisierungsprozesse experimentell behandelt werden[4].

Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß auch sie in ihrer bisherigen Form einen Dampfzusatz benötigt, um die Sekundärprozesse zu unterdrücken. Dies hat folgenden Grund: Der durch eine Lawine erzeugte Stromstoß, der als Spannungsimpuls an einem Außenwiderstand, über einen Breitbandverstärker verstärkt, oszillographisch nachgewiesen wird, hebt sich um so mehr aus dem Rauschen des Verstärkers heraus, je größer die Verstärkung $e^{\alpha d}$ einer Lawine ist. Um einen möglichst hohen Wert von $e^{\alpha d}$ zu erreichen, ohne der Selbständigkeitsbedingung $\gamma e^{\alpha d} = 1$ zu nahe zu kommen, muß γ möglichst klein sein, was durch den Dampfzusatz ermöglicht wird. (Es wurden γ-Werte unter 10^{-7} erreicht.) Da der Dampfzusatz, wie bei der Nebelkammer, ein störender Faktor für unsere Zwecke ist, war es unser Bestreben, diese Störung bei der elektrischen Methode auszuschalten, um ihr die Anwendung auf reine Gase zu ermöglichen.

Ein Weg hierzu ist die Verwendung hoher pd-Werte, da bei großen pd-Werten im allgemeinen der maximal erreichbare Wert $(e^{\alpha d})_D$ (= mittlere Gasverstärkung bei der Durchbruchspannung U_D) zunimmt. Unter Benutzung der bekannten α-Werte berechnet man aus der gemessenen Durchbruchspannung für Luft die Tabelle 1 (s. a.[1]):

Tabelle 1

pd (Torr cm)* .	380	760	1140	1520
U_D (kV)	16,4	30,1	42,9	55,8
$(\alpha d)_D$	10,2	12,1	13,0	14,0
$(e^{\alpha d})_D$	$2{,}7 \cdot 10^4$	$1{,}8 \cdot 10^5$	$4{,}5 \cdot 10^5$	$1{,}2 \cdot 10^6$
γ	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	$8{,}7 \cdot 10^{-7}$

* Alle Druckangaben, auch weiter unten, gelten für 20° C.

[1] Köhrmann, W.: Ann. d. Phys. **18**, 379 (1956).

[2] Siehe z. B. Rossi-Staub: Ionization Chambers and Counters. New York 1949. — Fünfer, E. u. H. Neuert: Zählrohre und Szintillationszähler. Karlsruhe 1954.

[3] Schmidt, K. J.: Z. Physik **139**, 251, 266 (1954).

[4] Frommhold, L.: Z. Physik **144**, 396 (1956). Siehe auch Raether, H.: Appl. Sci. Res., Sect. B **5**, 23 (1955) sowie Z. angew. Phys. **7**, 50 (1955).

Diese Tabelle läßt die Möglichkeit erkennen, durch Verwendung von großen pd-Werten auch in reinen Gasen die mittlere Verstärkung einer Lawine über das Rauschniveau zu heben und damit die Einzelheiten eines Lawinenimpulses zu erkennen. Allerdings fordert die Verwendung z.B. von Luft mit $p = 380$ Torr und $d = 2$ cm eine Spannung von etwa 30 kV, wobei αd etwa 12 wird. Da die Rauschspannung in der verwendeten Anordnung etwa 60 μV_{ss} und die Kapazität der Entladungsstrecke $C = 40$ pF betragen, so entspricht der Rauschamplitude eine Lawine mit einer Trägerzahl von $e^{\alpha d}$ etwa $2 \cdot 10^5$ (bei $\alpha d = 12$)*. Es werden daher Lawinen bei einer mittleren Verstärkung von $2 \cdot 10^5$ ohne Schwierigkeiten zu erkennen sein, da infolge der statistischen Schwankungen der Gasverstärkung mit genügender Häufigkeit auch Lawinen auftreten, deren Trägerzahl bis zum Vielfachen des Mittelwertes betragen kann. Ohne hier auf die experimentellen Schwierigkeiten, die die hohen Spannungen mit sich bringen, einzugehen, sei die Brauchbarkeit dieses Verfahrens an einigen Beispielen erläutert.

1. *Luft.* Fig. 1 zeigt eine Lawine in trockener Luft, die eine Trägerzahl von etwa $5 \cdot 10^6$ enthält. Die mittlere Verstärkung beträgt etwa

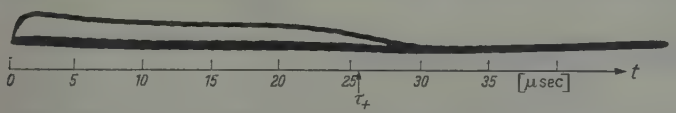


Fig. 1. Spannungsoszillogramm einer Elektronenlawine in Luft. $p = 208$ Torr; $d = 2$ cm; $U = 17{,}64$ kV. $n(d) = 5 \cdot 10^6$ Ladungsträger

$4 \cdot 10^5$. Die Auslösung des die Lawine startenden Elektrons erfolgt durch Feldemission (10^2 bis 10^4 Elektr./sec)[5,6]. Die Länge des Impulses, gegeben durch die Ionenlaufzeit τ_+ auf der 2 cm langen Entladungsstrecke, beträgt 26 μsec. Diese Laufzeit entspricht der Ionengeschwindigkeit von einigen 10^5 cm/sec bei diesen E/p-Werten.

Da wir uns hier im Gebiet des Entladungsaufbaus in Lawinengenerationen befinden (Feldstärke am Lawinenkopf kleiner als die angelegte Feldstärke oder $\alpha d < \alpha d_{krit.}$), so läßt die Veränderung des Impulses mit zunehmender Feldstärke erkennen, durch welche Sekundärprozesse die Nachfolgelawinen hervorgerufen werden. Die Beobachtung des Impulses bei zunehmender Spannung zeigte mit Erreichen der statischen Durchschlagsspannung eine Verlängerung des Impulses über nur wenige τ_+ hinaus, jedoch eine beträchtliche Zunahme der Impulshöhe mit einer charakteristischen Struktur des Anstiegs. Fig. 2a, b zeigt eine Reihe von übereinandergeschriebenen Impulsen bei einer festen

* Lawinenimpulshöhe: $U = \frac{\varepsilon_0}{C} \frac{1}{\alpha d} e^{\alpha d}$; ε_0 = Elementarladung.

[5] Kerner, K., u. H. Raether: Z. angew. Phys. **6**, 212 (1954).

[6] Kerner, K.: Z. angew. Phys. **8**, 1 (1956).

Spannung, die nur wenige Volt (etwa 10 V) unterhalb der Durchschlagspannung lag. Neben einer Reihe von „normalen" Lawinenimpulsen erheben sich einige bis zu Höhen, die etwa 10^8 Ladungsträgern* entsprechen und aus etwa 100 Lawinen mittlerer Verstärkung zusammen-

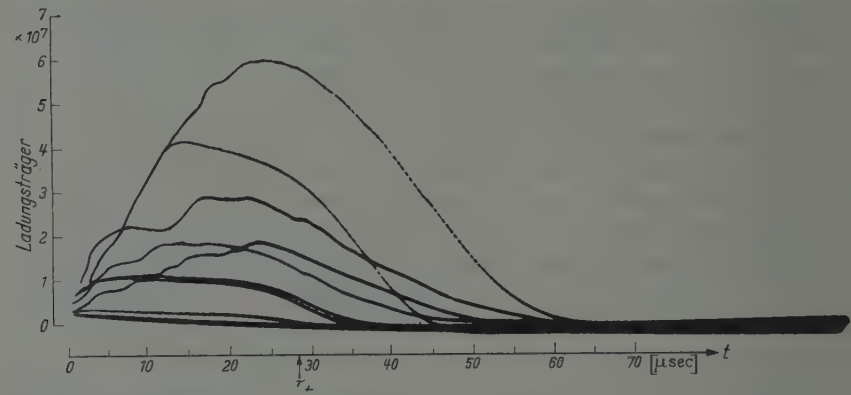


Fig. 2a. Spannungsoszillogramm von Elektronenlawinen mit Nachlieferung in Luft. $p = 500$ Torr; $d = 2$ cm; $U = 38{,}31$ kV

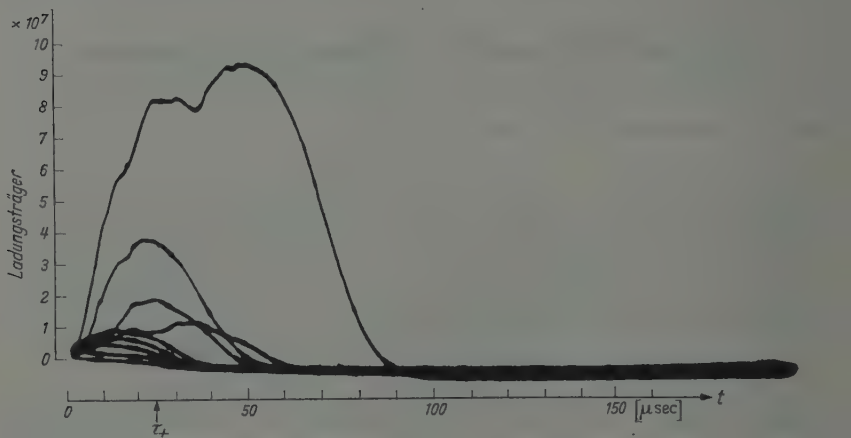


Fig. 2b. Spannungsoszillogramm von Elektronenlawinen mit Nachlieferung in Luft. $p = 208$ Torr; $d = 2$ cm; $U = 17{,}87$ kV

gesetzt sind*. Da diese großen Impulse nur eine Länge von 1 bis 3 τ_+ haben, sind hier die der Primärlawine folgenden Sekundärlawinen in einem im Vergleich zu τ_+ sehr kurzen Zeitabstand gefolgt und haben sich zu einem hohen Impuls addiert. Hieraus ist zu schließen, daß die Nachfolgelawinen durch Photoeffekt entstehen und daher in einem

* Die auf den Ordinatenachsen der Fig. 2a, b und 4a, b aufgetragenen Trägerzahlen $n(d)$ stellen eine aus der Gleichung $U_+ = \dfrac{\varepsilon_0 \cdot n(d) \cdot u_+ R}{d}$ gewonnene Abschätzung dar.

Zeitabstand τ_- von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ sec (Laufzeit der Elektronenlawine) aufeinanderfolgen. Diese sich mit statistisch schwankender Verstärkung zusammensetzenden Einzelimpulse bedingen die unregelmäßige Struktur des Anstiegs. Reißt diese Lawinenkette infolge statistischer Schwankungen in der Nachlieferung ab, so fällt der Impuls nach einer Zeit größer als τ_+ wieder auf Null ab. Ein „Durchschlag" setzt ein, sobald diese Kette zu einem ständig ansteigenden Strom Anlaß gibt. In diesem Druckbereich überwiegt also in Luft die Nachlieferung durch Photoeffekt die durch Ionen. Beim Durchschlag in Luft bewirkt daher bereits bei kleinen Überspannungen die Photonachlieferung die Stromsteigerung, in Übereinstimmung mit den Messungen der kurzen Aufbauzeiten.

2. *Sauerstoff.* Fig. 3 zeigt einzelne Lawinen, die in ihrer Trägerzahl statistisch streuen. Die Trägerzahl betrug einige 10^7. Die Ionenlauf-

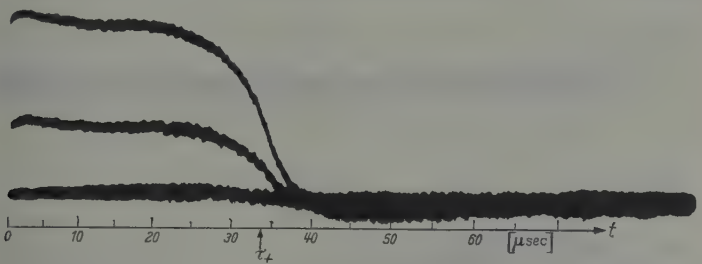


Fig. 3. Spannungsoszillogramm zweier übereinandergeschriebener Elektronenlawinen in Sauerstoff. $p = 245$ Torr; $d = 2$ cm; $U = 19{,}08$ kV. $n(d) = 3{,}4 \cdot 10^7$ bzw. $7{,}9 \cdot 10^7$ Ladungsträger

zeit τ_+ entspricht auch hier der mit anderen Methoden gemessenen Ionengeschwindigkeit von $u_+ = 0{,}59 \cdot 10^5$ cm/sec bei $E/p = 39 \frac{\text{Volt}}{\text{cm} \cdot \text{Torr}}$[7].

Wie in Luft geschieht auch in Sauerstoff ($p\,d = 262$ Torr · cm) die Nachlieferung durch Photoeffekt. Fig. 4a, b zeigt Impulse kurz unterhalb der Durchschlagspannung, die im Anstieg die durch Photoeffekt entstandenen Folgelawinen erkennen lassen. Auch hier sind, wie aus der Höhe des Impulses ($\sim 2 \cdot 10^9$ Ladungsträger) zu schließen ist, mindestens 100 Lawinen abgelaufen*. Um die Struktur des Anstiegs besser zu sehen, wurde eine schnellere Zeitablenkung gewählt und zugleich der Außenwiderstand verkleinert ($R = 250\,\Omega$). Infolge der hierdurch entstehenden kleinen Zeitkonstante RC von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ sec ist die Entladestrecke bereits nach Ablauf der Elektronen sofort wieder nachgeladen, so daß nur die Elektronenkomponenten oszillographiert werden. Die in Abständen von τ_- folgenden an der Kathode ausgelösten

* Diese hohe Zahl von Ladungsträgern bedeutet nicht, daß die kritische Trägerzahl ($\alpha d \sim 20$) überschritten ist, da hier die Trägerzahl der an verschiedenen Stellen der Entladungsstrecke ablaufenden Lawinen summiert ist.

[7] Varney, R.N.: Phys. Rev. **89**, 4, 708 (1953).

Photolawinen zeichnen sich daher als kleine Buckel ab (Fig. 5). Aus ihrem zeitlichen Abstand von ungefähr $6{,}4 \cdot 10^{-7}$ sec (ermittelt aus einer größeren Zahl von Aufnahmen) berechnet man die Elektronengeschwindigkeit in O_2 zu $3{,}1 \cdot 10^6$ cm/sec*.

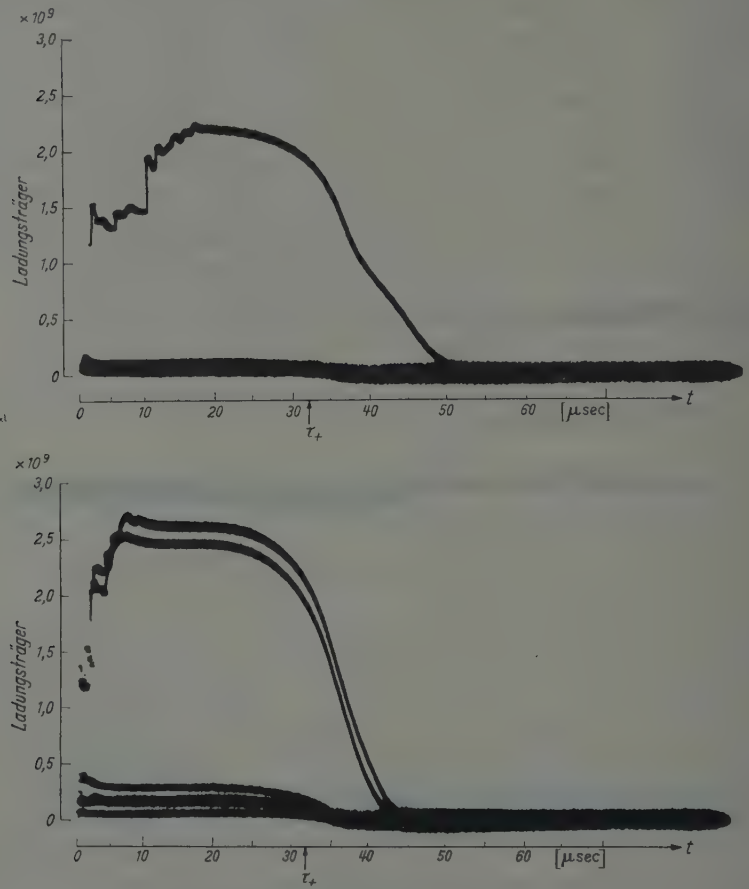


Fig. 4 a u. b. Spannungsoszillogramme von Elektronenlawinen mit Nachlieferung in Sauerstoff. $p = 131$ Torr; $d = 2$ cm; $U = 11{,}11$ kV bei kleinerer Zeitkonstanten als in Fig. 3 (unterabgeglichen)

* Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die auf gleiches E/p extrapolierten Werte von Raether ($1{,}8 \cdot 10^7$ cm/sec, aus Nebelkammermessungen) und Bradbury und Nielsen ($1{,}7 \cdot 10^7$ cm/sec). Da bei den Nebelkammeruntersuchungen dem Sauerstoff noch eine Kondensationssubstanz (H_2O und C_2H_5OH) zugesetzt war, liegt die Vermutung nahe, daß diese Dämpfe die thermische Geschwindigkeit der Elektronen herunter und damit ihre Driftgeschwindigkeit heraufsetzen. Um das zu klären, wurden die Versuche mit einem Methanzusatz von 5 Torr wiederholt und keine Änderung beobachtet. Die Klärung dieser Abweichung muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Auf die gleiche Weise wurde in einem Gemisch von Stickstoff und Methan (487,5 Torr $N_2 + 2{,}5$ Torr CH_4) das Oszillogramm (Fig. 6) hergestellt. Der CH_4-Zusatz war notwendig, da in reinem N_2 der langsame

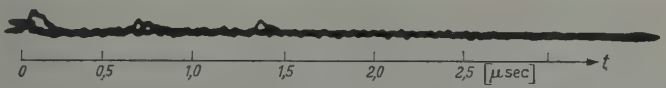


Fig. 5. Spannungsoszillogramm einer Elektronenlawine in Sauerstoff mit Sekundärlawinen durch Photo-Nachlieferung im Abstand $\tau_- = 6{,}4 \cdot 10^{-7}$ sec. $p = 245$ Torr; $d = 2$ cm; $U = 19{,}43$ kV. Nähere Erläuterungen im Text

Anstieg der Elektronenkomponente ($1 \cdot 10^{-6}$ sec statt $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ sec) die Anwendung einer kleinen Zeitkonstanten RC nicht zuließ[8]. Die Driftgeschwindigkeit der Elektronen ergibt sich zu $1{,}33 \cdot 10^7$ cm/sec bei einem

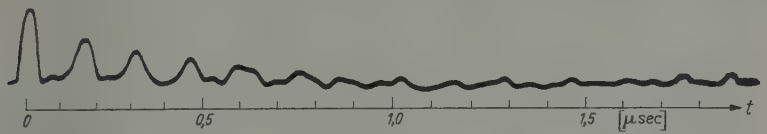


Fig. 6. Spannungsoszillogramm einer Elektronenlawine in einem Stickstoff-Methan-Gemisch (497,5 Torr N_2 + 2,5 Torr CH_4) mit Sekundärlawinen durch Photo-Nachlieferung im Abstand $\tau_- = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec. $d = 2$ cm; $U = 42{,}04$ kV. $n(d)$ des Primärimpulses etwa $6 \cdot 10^7$ Ladungsträger

$E/p = 42{,}1$ in Übereinstimmung mit $u_- = 1{,}3 \cdot 10^7$ cm/sec ($E/p = 42$) aus Nebelkammermessungen (N_2 mit Alkoholdampfzusatz).

Um Elektronenlawinen in Gasen ohne Dampfzusätze auch bei kleineren pd-Werten (< 100 Torr cm) einwandfrei nachzuweisen, muß die Entladungsstrecke und der Eingangskreis des Breitbandverstärkers auf ein besonders hohes Signal zu Rauschverhältnis (Lawinenimpulshöhe zu Rauschamplitude) hin dimensioniert werden. Über die auf diese Weise erzielten Ergebnisse wird in Kürze berichtet[9].

[8] Vogel, J. K.: In Vorbereitung.
[9] Schmidt, K. J.: In Vorbereitung.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 148—160 (1957)

From the Department of Physics of the University College of Swansea, Great Britain

The thermal and electrical conductivities of metals at high temperatures

By

M. R. Hopkins

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 21. August 1956)

A method of investigating the electrical and thermal conductivities of metals at high temperatures is described. The theory of the method depends upon the application of ideas which are fundamental in the study of electrical contact phenomena. The ratio of the thermal to the electrical conductivity of platinum has been determined from 1200° C to the melting point (1773° C) and from the melting point to 2300° C by making simultaneous observations of electrical potential and maximum temperature in a short wire through which current is passed. The wire terminates in two blocks of the same metal, and the ends of the wire are not assumed to be plane isothermal (and equipotential) surfaces. The wire remains in place when partly molten so that observations are extended well into the molten range. The method is independent of the exact geometrical configuration of the conducting system. The details of the arrangement of the apparatus and of the method of temperature measurement are given. The results are discussed in relation to the properties of the molten metal bridges formed between the electrodes of electrical contacts and to the value of the Lorenz factor in the Wiedemann-Franz law.

I. Introduction

The thermal and electrical properties of metals at high temperatures, in the solid and in the molten state, are of interest in the theory of metals and in practical applications. Present knowledge is meagre because of the difficulties of determining these properties directly at temperatures between the melting and boiling points of a metal like platinum, which melts at 1773° C and boils at about 4530° C. The attaining of temperatures of this magnitude in any mass of metal sufficiently large to be useful in the methods normally used at room temperature is in itself a difficulty. Maintaining uniformity of temperature, choosing containers or crucibles which would remain stable, avoiding contamination of the metal, and the measuring of the temperature of the metal inside a container, all present problems which do not admit of easy solution.

The purpose of this communication is to describe a method which avoids these difficulties. It depends upon the application of ideas which are fundamental in the study of electrical contact phenomena, in

which indeed, the properties of metals at high temperatures are of considerable importance.

When two, nominally smooth, electrodes of a contact are brought together into apparent contact over a substantial area, actual contact occurs only at a small number of very small areas where the current density is therefore sufficiently high to melt the metal. As the electrodes are subsequently drawn apart, the current flows through one or more microscopic molten metal bridges. The maximum temperature in a bridge at any stage in its development depends only upon the potential difference between the electrodes and upon the metal of which it is formed. The maximum temperature may approach the boiling point of the metal before the bridge finally breaks. Bridges are discussed in the books by HOLM (1946) and LLEWELLYN JONES (1953), where references to the literature may be found.

The theory of the distribution of potential and temperature in a contact bridge will be shown to be applicable to a conducting system consisting of a short fine wire joining two large masses of the same metal. Simultaneous measurement of the potential difference applied to the system and the maximum temperature, over a range of temperatures, allows the ratio of the thermal to the electrical conductivity to be determined as a function of temperature. Results are given for platinum. Since the platinum wire still remains in place when the current is large enough to melt the metal at the hottest part, the results extend well into the molten range. If the current is also measured at the same time, the thermal and electrical conductivities can in theory be determined separately as functions of temperature. This, however, involves considerations which will be discussed in a later paper.

II. Potential and temperature distribution in a conductor

The ψ, ϑ relation. The relation between electrical potential and temperature in a conductor has been investigated by KOHLRAUSCH (1900), by DIESSELHORST (1900) and applied to contact bridges by HOLM (1946). The kind of conductor that is envisaged for the present purpose, a short wire joining two large masses of the same metal, is shown in section in Fig. 1. It must be emphasized, however, that regularity of shape of the bounding surface of the conductor is by no means an essential requirement. S_1 and S_2 are two isothermal surfaces where the temperature ϑ has the value ϑ_0. Let the potential ψ be defined by

$$\boldsymbol{j} = -\varkappa \operatorname{grad} \psi \tag{1}$$

where j is the current density and $\varkappa$ the electrical conductivity. Suppose that no heat is lost at the bounding outer surface C of the conducting

system. Then both ϑ and ψ have zero gradient at C. If the potential has a value which is uniform over S_1 and another value uniform over S_2, then throughout the region between S_1 and S_2 equipotentials and isothermals will coincide. The relation between ψ and ϑ, in the form used by DAVIDSON (1949) is

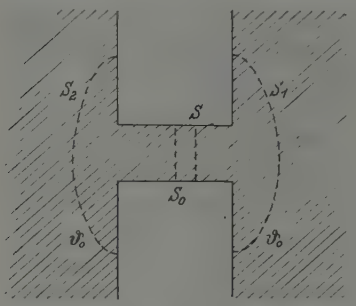


Fig. 1. A short cylindrical conductor joining two large masses of the same metal; the dotted lines represent sections of isothermal and equipotential surfaces

$$\psi^2 = F^2 - 2\mu \tag{2}$$

where

$$F(\vartheta, \vartheta_m) = + \left(2 \int_{\vartheta}^{\vartheta_m} \frac{\lambda}{\varkappa}\, d\vartheta\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

$$\mu = \int_0^{\psi} P\, d\psi, \tag{4}$$

$$P = \int_{\vartheta_m}^{\vartheta} \sigma\, d\vartheta \tag{5}$$

where λ is the thermal conductivity, σ the THOMSON coefficient and ϑ_m the maximum value of the temperature ϑ, this value being attained on the isothermal S. The potential ψ is defined to be zero there. S_0 is the position of S if the THOMSON coefficient σ were identically zero.

Eqn. (2) is known as the ψ, ϑ relation. For a concise proof see LLEWELLYN JONES (1953, p. 44 et seq.). DAVIDSON (1949), regarding the THOMSON term as a perturbation shows that the difference in the value of ψ at the surfaces S_1 and S_2 is $2F(\vartheta_0, \vartheta_m)$. If the temperature is practically uniform at S_1 and S_2 the difference between the ψ's at these surfaces is the same as the difference between the ordinary electrical potentials there. If the isothermals S_1 and S_2 are at temperature ϑ_0 and V is the potential difference between them, then

$$\frac{V}{2} = F(\vartheta_0, \vartheta_m) = \left(2 \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_m} \frac{\lambda}{\varkappa}\, d\vartheta\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{6}$$

If V is measured for a range of values of ϑ_m, $\lambda/\varkappa$ as a function of temperature may be obtained from

$$F^2(\vartheta_0, \vartheta_m) = 2 \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_m} \frac{\lambda}{\varkappa}\, d\vartheta, \tag{7}$$

$$F(\vartheta_0, \vartheta_m) \frac{\partial F(\vartheta_0 \vartheta_m)}{\partial \vartheta_m} = \frac{\lambda}{\varkappa}(\vartheta_m). \tag{8}$$

Eqn. (8) is the basis of the experimental investigation of the temperature dependence of $\lambda/\varkappa$ described here.

Steady state experiments on wires carrying electric current have been described by many investigators. KOHLRAUSCH (1900) showed how the ratio $\lambda/\varkappa$ of the thermal to the electrical conductivity could be determined on the basis of the approximate relation

$$\frac{\lambda}{\varkappa}(\vartheta_2 - \vartheta_1) = \frac{1}{2}(V_1 - V_2)^2$$

where ϑ_2 and V_2 are the temperature and potential at the middle point of the wire and ϑ_1 and V_1 the temperature and potential at any other point. This is a simple form of the ψ, ϑ relation when the difference between ϑ_1 and ϑ_2 is small. CARSLAW and JAEGER (1947) discuss the general form of the heat conduction equation in a thin wire heated by an electric current and refer to a number of methods (such as that of Callendar) of determining the thermal conductivity. These methods are based on adjusting the experimental conditions so that the equation, which is intractable in its general form, is simplified. The simplifications usually imply that the temperature of the wire in the experiment should not be very different from that of its surroundings. LANGMUIR and TAYLOR (1936) discuss the conditions in a heated wire filament and consider the variation of electrical resistance and thermal conductivity with temperature according to power laws. The distribution of temperature along a thin rod electrically heated in vacuo has been considered by JAIN and KRISHNAN (1954, I) who have also given some experimental results for $\lambda/\varkappa$ for platinum up to about 1500° C (1954, II). We are not aware of any investigation in which the ends of the wire have not been assumed to be plane isothermal surfaces, nor of any in which the full generality of the ψ, ϑ relation has been used.

III. The effect of radiation on the temperature distribution in a short wire

Eqn. (8) is directly applicable in the determination of $\lambda/\varkappa$ as a function of temperature only if the conditions of the experiment are such that the ψ, ϑ relation (2) is valid. This means that the heat radiated from the surface of the wire must be so small a proportion of that conducted away from the region of maximum temperature that it may be neglected. For a platinum wire 0·5 mm. long of diameter 0·0193 cm. (36 S. W. G) it can be demonstrated that this in fact is the case. In a wire of these dimensions radiation has a negligible effect on the variation of temperature along the length of the wire. Moreover, the temperature at the surface of the wire at the hottest cross-section does not differ appreciably from that at the centre of the cross-section. Measurement of the surface temperature thus gives the temperature ϑ_m of the isothermal cross-section of maximum temperature. The neglect of the longitudinal

and radial effects of radiation upon the temperature distribution may be shown to be justifiable by solving numerically the non-linear heat conduction equation for the wire, first assuming no radiation and then taking radiation into account. For this purpose reasonable estimates of the values of the thermal and electrical conductivities as functions of temperature, obtained by extrapolation from measurements at lower temperatures, may be used. A permissible simplification, in estimating the effect of radiation, is to consider a cylindrical wire with plane isothermal ends at temperature ϑ_0 instead of a wire joining two large masses of the same metal (in which case the isothermals ϑ_0 are not plane and are inside the large masses of metal). This simplifying assumption is, of course, neither necessary nor permissible in the main theory of the method.

If λ is the thermal conductivity, ϱ the resistivity (both functions of temperature), j the current density and l half the length of the wire, then the heat conduction equation, neglecting radiation and written in terms of the variable $z = x/l$ is

$$\frac{d^2\vartheta}{dz^2} + \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{d\vartheta}\left(\frac{d\vartheta}{dz}\right)^2 + \frac{j^2 l^2 \varrho}{\lambda} = 0 \tag{9}$$

with boundary conditions

$$\frac{d\vartheta}{dz} = 0 \quad \text{at} \quad z = 0 \text{ (the centre of the wire)}, \tag{10}$$

$$\vartheta = \vartheta_0 \quad \text{at} \quad z = 1 \text{ (the end of the wire)}. \tag{11}$$

Assuming the relations

$$\varrho(\vartheta) = 10{\cdot}48 \times 10^{-6}\,[1 + 36{\cdot}95 \times 10^{-4}\,(\vartheta - 15) - 59{\cdot}8 \times 10^{-8}\,(\vartheta - 15)^2 - + 52{\cdot}5 \times 10^{-12}\,(\vartheta - 15)^3],$$

$$\lambda(\vartheta) = 0{\cdot}699\,[1 + 0{\cdot}000283\,(\vartheta - 19{\cdot}5)] \text{ watt/cm °C}$$

given by HOLM and STÖRMER (1930) for temperatures up to 1000° C to be approximately true at higher temperatures, the numerical solution of (9) by a step by step process gives the following results:

For $\vartheta_0 = 15°$ C, a current of 83·5 amperes gives

$\vartheta_m = 1500°$ C at $z = 0$, and $d^2\vartheta/dz^2 = -2873$ at $z = 0$,

for $\vartheta_0 = 15°$ C, a current of 85·1 amperes gives

$\vartheta_m = 1600°$ C at $z = 0$, and $d^2\vartheta/dz^2 = -3048$ at $z = 0$,

for $\vartheta_0 = 12°$ C, a current of 86·7 amperes gives

$\vartheta_m = 1700°$ C at $z = 0$, and $d^2\vartheta/dz^2 = -3224$ at $z = 0$

(ϑ_m being the temperature at the hottest part).

If now radiation is taken into account, still assuming longitudinal flow of heat along the wire, an extra term

$$-Q = -\frac{2l^2\mathcal{H}(T^4 - T_0^4)}{a\lambda}$$

must be added to the left hand side of Equ. (9). T is the absolute temperature, $\mathcal{H}$ the product of the STEFAN-BOLTZMANN constant and the total emissivity of the surface of the wire, and a the radius of the wire. The values of Q at 1500° C, 1600° C, 1700° C are respectively 1·62, 2·07 and 2·61. These values are negligible compared with $d^2\vartheta/dz^2$ and the other terms. The temperature distribution along the wire is therefore not sensibly changed by the radiation from the surface.

In order to examine temperature distribution along the radius of the wire the heat conduction equation must be written

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\vartheta}{\partial r} + \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{d\vartheta}\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial r}\right)^2 + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2} + \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{d\vartheta}\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)^2 + \frac{i^2\rho l^2}{\lambda} = 0 \qquad (12)$$

where r, the distance from the axis, as well as z, the distance along the wire, from the centre are measured in terms of l the semi-length. The boundary conditions are

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = 0 \quad \text{at} \quad z = 0, \qquad (13)$$

$$\vartheta = \vartheta_0 = 15°\,\text{C} \quad \text{at} \quad z = 1, \qquad (14)$$

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial r} = 0 \quad \text{at} \quad r = 0, \qquad (15)$$

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial r} = -\frac{\mathcal{H}l}{\lambda}(T^4 - T_0^4) \quad \text{at} \quad r = \frac{a}{l}. \qquad (16)$$

If the boundary condition (16) were $\partial\vartheta/\partial r = 0$ at $r = a/l$, $\partial\vartheta/\partial r$ would be zero throughout and (12) would reduce to (9). At 1500° C the quantity $\mathcal{H}l(T^4 - T_0^4)/\lambda$ has the value 0·31. It is clear that this is too small to have any effect on the solution. Radial temperature distribution can therefore be neglected.

The conditions of validity of the ψ, ϑ relation are thus satisfied in a conducting system of the kind under consideration, and Eqn. (8) is a satisfactory foundation for experimental work.

IV. The measurement of the maximum temperature

The maximum temperature ϑ_m in a short wire may be measured by optical pyrometry. The brightness of the hottest part of the wire is matched with that of the tungsten strip filament of a standard lamp calibrated at the National Physical Laboratory. The image of the wire is formed in the plane of the lamp filament by a lens, and the lamp

moved laterally until the edge of the filament crosses the image of the brightest part of the wire. A low power travelling microscope is used to observe the system through a red optical filter of effective wavelength 0·66 μ, which is that at which the lamp is calibrated. The apertures in the optical system are such that it is the final aperture at the microscope objective which limits the beam from the wire. The magnification due to the lens does not then affect the result. Matching is effected by adjusting the current through the lamp filament or that through the wire. Brightness temperatures are converted into true temperatures for platinum in the solid state by using the information in International Critical Tables (Vol. V p. 245) and in the liquid state by taking the value 0·38 for the spectral emissivity e_λ at the wavelength of the filter (ROESER and WENSEL, 1941). Corrections for reflexion losses at glass-air and air-glass interfaces are determined by auxiliary experiments using a standard optical pyrometer.

V. Experiments on platinum wire

Experimental arrangement and procedure. The platinum wire used in the measurements reported here was of the quality known as Thermopure obtained from Messrs. JOHNSON, MATTHEY and Co. Ltd., the purity being 99·999%. A straight length of just over 5 cm. of wire was clamped symmetrically between platinum clamps over nearly half its length at each end so as to leave 0·5 mm. exposed at the middle. The clamps consisted of pairs of platinum semicylinders (0·635 cm. diameter and 2·5 cm. long) fitting accurately into semicylindrical channels in water cooled copper blocks which could be screwed together. Before assembly the parts of the wire to be clamped were welded between sheets of platinum foil cut to the same shape as the flat faces of the semicylinders, foil and wire being then screwed tightly between them. The arrangement is illustrated in Fig. 2 and 3. The ends of the semi-cylinders were machined and polished so as to be slightly dome-shaped in order not to obscure any radiation from the wire that would otherwise reach the final aperture of the optical system. Care was taken to reproduce

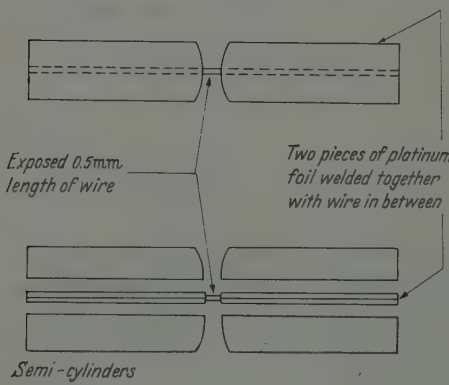


Fig. 2. Enlarged sketch (not to scale) showing the method of welding platinum wire between foil and mounting between platinum semi-cylinders

as closely as possible the theoretical situation of a short wire joining two blocks of the same metal. The temperature of the two isothermals S_1 and S_2 of Fig. 1 was taken to be that of the cooling water. Terminals fitted to the copper blocks were connected to three six volt car batteries in parallel, and the current through the system was controlled by finely adjustable series resistances. Simultaneous voltage and temperature readings were taken, the voltage being measured by means of a direct reading potentiometer and the temperature as already described. It was found that the platinum wire remained in place even when its hottest part was several hundred degrees above the melting point, so that observations could be made well into the molten range.

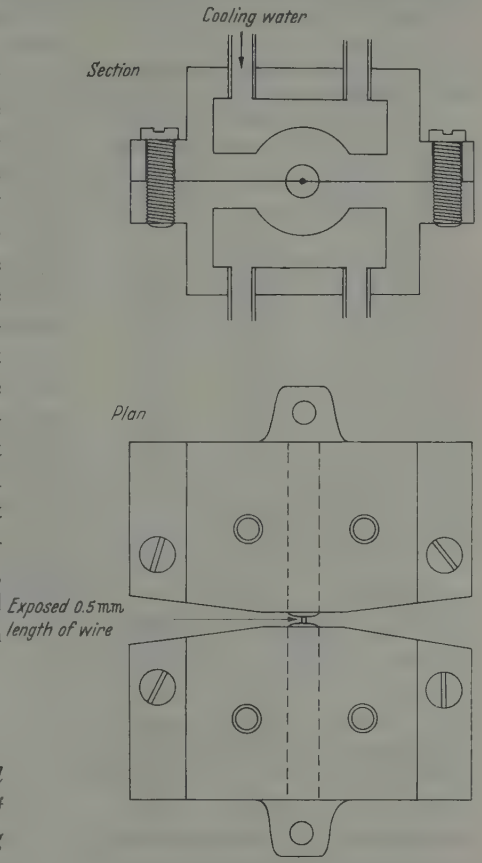


Fig. 3. The method of clamping between hollow water-cooled blocks

VI. Results

a) The ratio of the thermal to the electrical conductivity of platinum up to the melting point. The relation between voltage and temperature for platinum from 1200° C to the melting point was found by the method of least squares to be

$$F = 0{\cdot}037 + 1{\cdot}788 \times 10^{-4}\,\vartheta_m \qquad (17)$$

where $F = V/2$, V being the voltage. Table 1 gives the observed values of F, together with those calculated from (17). Table 2 gives the ratio $\lambda/\varkappa$ calculated from (17), using (8). The LORENZ number $L = \lambda/\varkappa T$ is tabulated in the last column.

b) The ratio of the thermal to the electrical conductivity of platinum above the melting point. The relation between the observed values of $F(\vartheta_0, \vartheta_m)$ with $\vartheta_0 = 20°$ C and ϑ_m above the melting point of platinum

is given in Table 3. The results can be plotted on a graph which also shows the results up to the melting point to the left of the ordinate drawn at $\vartheta_m = 1773°$ C. The points for solid platinum are those representing the values given in the second column of Table 1 and the line drawn through them is that given by Eqn. (17). It is interesting to continue this line into the higher temperature region in order to see where the observations in that region lie with respect to it. The graph shows that the voltages measured in the molten region lie slightly above the line. There is also greater scatter in these observations than in those below the melting point. The reason for this is that simultaneous observation of maximum temperature and voltage is more difficult in the molten state because both quantities gradually increase with time when the system is left to itself. A likely cause of this is the volatilization which is well known to occur in the case of platinum at high temperatures [see for example JONES, LANGMUIR and MACKAY (1927) and VINES (1941, p. 16)]. Since, however, the relation between temperature and voltage is independent of the overall resistance of the system, a valid observation is obtainable if the two quantities are measured at the same time.

Table 1. *Table showing comparison between observed values of* $F(\vartheta_0, \vartheta_m)$ *and those calculated from the relation* (17)

ϑ_m (°C)	F Observed volts	F Calculated	Obs.-Calc.
1219	0·253	0·255	−0·002
1259	0·263	0·262	+0·001
1309	0·273	0·271	+0·002
1354	0·278	0·279	−0·001
1398	0·287	0·287	0
1436	0·296	0·294	+0·002
1478	0·302	0·302	0
1523	0·308	0·310	−0·002
1562	0·317	0·316	+0·001
1596	0·322	0·323	−0·001
1632	0·330	0·329	+0·001
1668	0·336	0·335	+0·001
1702	0·342	0·342	0
1737	0·346	0·348	−0·002

Table 2. *Values of* F, $\lambda/\varkappa$ *and* $\lambda/\varkappa T$ *as functions of temperature from 1200° C to 1750° C. Platinum*

ϑ_m (°C)	F Volts	$\frac{\partial F}{\partial \vartheta_m}$	$10^7\ \lambda/\varkappa$ volt²/degree	$10^8\ \lambda/\varkappa T$ (volt/degree)²
1200	0·252	$1{\cdot}788 \times 10^{-4}$	450	3·06
1250	0·261		466	3·06
1300	0·270		482	3·06
1350	0·279		498	3·07
1400	0·288		514	3·07
1450	0·296		530	3·08
1500	0·305		546	3·08
1550	0·314		562	3·08
1600	0·323		578	3·09
1650	0·332		594	3·09
1700	0·341		610	3·09
1750	0·350		626	3·09

At the melting point $F(\vartheta_0, \vartheta_m)$ is continuous, whether $\lambda/\varkappa$ is continuous or not. Its value just above the melting point is therefore equal to its value just below. Regarding F at the melting point as determined by the solid state results the best line can be drawn for the observations on the molten metal and $\lambda/\varkappa$ calculated

as before. The results of the calculation are given in Table 4 in which values of $\lambda/\varkappa$ divided by the absolute temperature are also given.

Table 3. *Observed values of* $F(\vartheta_0, \vartheta_m)$ *for* ϑ_m *above the melting point*

Temperature ϑ_m °C	$F(\vartheta_0, \vartheta_m)$ volts
2111	0·420
2312	0·462
2014	0·406
2053	0·410
2117	0·426
2189	0·432
2295	0·450
1988	0·406
2075	0·410
2185	0·433
2306	0·446

Table 4. *The ratio of the thermal to the electrical conductivity for molten platinum*

Temperature °C	$10^7\ \lambda/\varkappa$ volt²/degree	$10^8\ \lambda/\varkappa T$ (volt/degree)²
1773	688	3·36
1800	698	3·37
1900	736	3·39
2000	774	3·40
2100	811	3·42
2200	849	3·43
2300	887	3·45

VII. Discussion of results

There is very little published work on the thermal and electrical conductivities at temperatures as high as those considered here. It is of interest, therefore, to compare the present results with values extrapolated from published data relating to results at lower temperatures.

The relation between electrical resistivity and temperature for platinum which is generally accepted as relating to the metal in its purest state is that given in the book by VINES (1941, p. 19). It is

$$\varrho_\vartheta = \varrho_0(1 + 39{\cdot}788\times10^{-4}\,\vartheta - 58{\cdot}8\times10^{-8}\,\vartheta^2)$$

where ϱ_0, the resistivity at 0° C is given by

$$\varrho_0 = 9{\cdot}81\times10^{-6}.$$

According to VINES, this relation holds up to 1500° C. It is used over the restricted range 0 to 100° C by manufacturers of pure platinum as a test of purity. In this test, full use is not made of the relation as a whole. The resistivity is measured at 0° C and at 100° C and the purity is judged on these two values only.

The thermal conductivity and its temperature dependence does not seem to be so well established. VINES (loc. cit. p. 17) quotes JAEGER and DIESSELHORST (1900) who give $\lambda = 0{\cdot}166$ calorie/cm. sec. °C at 18° C and 0·173 at 100° C. These are also the values given in KAYE and LABY (1948, p. 67). In the units used in the present paper these values are $\lambda = 0{\cdot}695$ watt/cm. °C at 18° C and $\lambda = 0{\cdot}724$ at 100° C. According to International Critical Tables (vol. V, p. 221) the weighted mean of the best determination is 0·695 at 0° C, the true value probably lying

between 0·685 and 0·700. J. W. MELLOR (1937, p. 71) mentions several papers, of which that of HOLM and STÖRMER (1930) gives results at high temperatures. They give

$$\lambda_\vartheta = \lambda_{19\cdot5}\,[1 + 0{\cdot}000283\,(\vartheta - 19{\cdot}5)]$$

with

$$\lambda_{19\cdot5} = 0{\cdot}699$$

and a range of validity of 19·5° C to 1020° C. MELLOR also gives the relation between temperature and resistivity due to HOLM and STÖRMER (loc. cit.). It is

$$\varrho_\vartheta = \varrho_{15}\,[1 + 36{\cdot}95\times10^{-4}\,(\vartheta - 15) - 59{\cdot}8\times10^{-8}\,(\vartheta - 15)^2 + \\ + 52{\cdot}5\times10^{-12}\,(\vartheta - 15)^3]$$

with

$$\varrho_{15} = 10{\cdot}48\times10^{-6}.$$

The results of HOLM and STÖRMER are interesting because they gave values for both the thermal conductivity and the electrical resistivity of their platinum specimens.

Table 5 shows values of $\lambda/\varkappa$, $\lambda/\varkappa T$ (where T is the absolute temperature) and $F(20, \vartheta_m)$ calculated from the results of HOLM and STÖRMER. From 1000° C upwards these results are extrapolated from the formulae they gave for measurements up to 1000° C. Table 6 gives the results

Table 5. *Values of $\lambda/\varkappa$, and $\lambda/\varkappa T$ up to 1000° C according to* HOLM *and* STÖRMER. *Above this temperature are the values obtained by extrapolation*

ϑ (°C)	$10^7\,\lambda/\varkappa$	$10^8\,\lambda/\varkappa T$	$F(20, \vartheta)$
0	69	2·52	
100	98	2·63	0·037
200	128	2·70	0·060
300	159	2·77	0·080
400	190	2·82	0·100
500	221	2·86	0·119
600	253	2·90	0·138
700	286	2·93	0·156
800	318	2·96	0·174
900	351	2·99	0·192
1000	385	3·02	0·210
1100	418	3·05	0·229
1200	452	3·07	0·247
1300	484	3·09	0·266
1400	520	3·11	0·284
1500	555	3·13	0·302
1600	590	3·15	0·320
1700	624	3·16	0·338

Table 6. *Results of the present investigation, for platinum in the solid state*

ϑ	$10^7\,\lambda/\varkappa$	$10^8\lambda/\varkappa T$	$F(20, \vartheta)$
1200	450	3·06	0·252
1300	482	3·06	0·270
1400	514	3·07	0·287
1500	546	3·08	0·305
1600	578	3·09	0·323
1700	610	3·09	0·341

obtained in the present investigation from 1200° C upwards. The two tables are placed side by side for comparison.

The value of the ratio $L = \lambda/\varkappa T$ of Table 5, computed from the values of λ and $\varkappa$ found by HOLM and STÖRMER, show a gradual increase from 2·52 at 0° C to 3·02 at 1000° C; extrapolation of their values of λ and $\varkappa$ up to 1700° C shows that L continues its gradual increase to a value of 3·16 at 1700° C. These values (in the lower section of the third column of Table 5) may now be compared with the values of L determined experimentally over the temperature range 1200° C to 1700° C in the present work and given in the third column of Table 6. The agreement can be seen to be good. It will be seen that the value of F found in the present investigation for thermopure platinum is higher by about 2% at 1200° C than that found by the extrapolation of the results of HOLM and STÖRMER. The slope of the $F(20, \vartheta_m)$, ϑ_m graph is less for the former than the latter, however, and the two graphs are quite close at the melting point of platinum (1773° C).

Working with electrically heated platinum wires, greater in length than those considered here, and using a method essentially different from that of this paper, KRISHNAN and JAIN (1954) have published values of the LORENZ number L over the temperature range 927° C to 1527° C. Their values fall from 2·5 at 927° C to about 2·2 at 1527° C. These are considerably lower then the results of HOLM and STÖRMER and the results of the work described here.

A check on the values of $\lambda/\varkappa$ may be obtained from electrical contact measurements. Because of its importance in these studies, the so-called melting voltage has been measured in this laboratory by R.H. JONES and by C.R. JONES, who give a value of $0{\cdot}71 \pm 0{\cdot}005$ volts for the melting voltage of platinum. The voltage corresponding to the melting point of platinum predicted by the results of the present investigation is 0·708. Direct measurement of the melting voltage thus gives a result which is consistent with the value computed from the values of $\lambda/\varkappa$ obtained by the method described in this paper.

Acknowledgements. This work was carried out in the Department of Physics of the University College of Swansea during the tenure (1951 to 1954) of an Imperial Chemical Industries Fellowship of the University of Wales. The investigation formed part of a programme of research on electrical contacts under the direction of Professor F. LLEWELLYN JONES to whom the author is deeply grateful for suggesting the problem and for advice and encouragement. Thanks are due to the Royal Society for a grant to purchase the precious metals used in the investigation.

References

CARSLAW, H.S., and J.C. JAEGER: The Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press 1947. — DAVIDSON, P.M.: Proc. Inst. Electr. Engrs. **96**, 1, 293 (1949). — DIESSELHORST, H.: Ann. d. Phys. **1**, 132 (1900). — HOLM, R.:

Electrical Contacts. Stockholm: Almquist & Wiksells 1946. — Holm, R., and R. Störmer: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **9**/2, 312. Cited by J. W. Mellor in: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1937, Vol. 16, p. 71. London: Longmans 1930. — Jain, S. C., and K. S. Krishnan: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **222**, 167 (1954). — Jones, H. A., I. Langmuir and G. M. J. Mackay: Phys. Rev. **30**, 201 (1927). — Kaye, G. W. C., and T. H. Laby: Tables of Physical and Chemical Constants, 10th. edn., p. 67. London: Longmans 1948. — Kohlrausch, F.: Ann. d. Phys. **1**, 312 (1900). — Krishnan, K. S., and S. C. Jain: Brit. J. Appl. Phys. **5**, 426 (1954). — Langmuir, I., and J. B. Taylor: Phys. Rev. **50**, 68 (1936). — Llewellyn Jones, F.: Fundamental Processes of Electrical Contact Phenomena. London: H. M. S. O. 1953. — Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 16. London: Longmans 1937. — Roeser, W. F., and H. T. Wensel: Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry. New York: Reinhold Publishing Corp. 1941. — Vines, R. F.: The Platinum Metals and their Alloys. New York: International Nickel Company Inc. 1941.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 161—183 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg

Über die Ionenreflexion und Sekundärelektronenemission beim Auftreffen von Alkaliionen auf reine Molybdän-Oberflächen

Von

Curt Brunnée*

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1956)

Um Aufschlüsse über die Wechselwirkung von Ionen im mittleren Energiebereich (0,4 bis 4 keV) mit einem Metallgitter zu erhalten, wird die Ionenreflexion und Sekundärelektronenemission beim Auftreffen von Alkaliionen auf reine Mo-Oberflächen experimentell mit einem 60°-Massenspektrometer untersucht.

Die wichtigsten Ergebnisse der Messung der Ionenreflexion sind: 1. Der Reflexionsfaktor ϱ ist im Energiebereich 1,5 bis 4 keV näherungsweise energieunabhängig. 2. ϱ hängt im wesentlichen nur vom Massenverhältnis der Ionen und Targetatome ab und sinkt mit steigender Ionenmasse in der Reihe Li bis Cs. 3. Die mittlere Energie der reflektierten Ionen nimmt in der Reihe Li bis Cs ab.

Diese experimentellen Ergebnisse führen zur Annahme einer Ionenreflexion durch isotrope Vielfachrückstreuung, wobei die Gitterstöße näherungsweise als Stöße zwischen freien starrelastischen Kugeln betrachtet werden können.

Die wichtigsten Ergebnisse der SE-Messungen sind: 1. Der SE-Faktor γ steigt von einem „Schwellenwert" ab annähernd linear mit der Energie an. 2. γ sinkt bei fester Primärenergie mit steigender Masse und größer werdender Ionisierungsarbeit des Ions. 3. Die Energieverteilung der SE hat ein ausgeprägtes Maximum um 0 eV und ist bei 10 eV bereits auf ungefähr 1% abgefallen. Die mittlere Energie der von den verschiedenen Alkaliionen ausgelösten SE nimmt in der Reihe Li bis Cs ab.

Diese Meßergebnisse lassen sich qualitativ verstehen, wenn man annimmt, daß die Ionen im Metall entsprechend ihrer Energie- und Richtungsverteilung die SE durch Ionisationsprozesse erzeugen. Dabei ist die Energie- und Richtungsverteilung der Ionen, wie die Ergebnisse der Reflexionsfaktormessungen zeigen, durch die Gitterstöße bestimmt, und der Einfluß der Ionisation auf die Verteilung darf vernachlässigt werden.

Einleitung

Für eine Reihe von Prozessen, die beim Auftreffen von Ionen auf eine Metalloberfläche stattfinden, wie z.B. die kinetische Elektronenemission und die Zerstäubung, ist eine Kenntnis der Wechselwirkung der Ionen mit dem Metallgitter von Bedeutung. Einen möglichen Zugang zur Aufklärung dieser Wechselwirkung bietet die Untersuchung der Ionenreflexion. Eine solche Untersuchung wurde daher an dem Prozeß

* Jetzt Atlas-Werke AG, Bremen.

„Aufprall von Alkaliionen mittlerer Energie (einige keV) auf reine Mo-Oberflächen" durchgeführt und ist in Teil A beschrieben.

Die aus dem Studium der Ionenreflexion erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Wechselwirkung der Ionen mit dem Metallgitter bilden die Grundlage von Untersuchungen der durch Ionenstoß an einer Metalloberfläche hervorgerufenen kinetischen Sekundärelektronenemission, die in Teil B dieser Arbeit dargestellt sind und sich ebenfalls auf den Prozeß „Alkaliionen → Mo-Oberflächen" beziehen.

A. Ionenreflexion

1. Vorbemerkungen

Über die Ionenreflexion im Bereich mittlerer Primärenergien (einige keV) liegen bereits eine Reihe von Messungen[1–21] vor, die jedoch gelegentlich anderer Untersuchungen ausgeführt wurden und daher nur Einzelergebnisse liefern. Spezielle Untersuchungen über die Ionenreflexion im betrachteten Energiebereich wurden bisher nur in einigen älteren Arbeiten[22–27] durchgeführt, in denen sich ebenfalls nur wenig Angaben über die Energieverteilung der reflektierten Ionen und die

[1] KLEIN, A.L.: Phys. Rev. **26**, 800 (1925).
[2] JACKSON, W.J.: Phys. Rev. **28**, 524 (1926).
[3] JACKSON, W.J.: Phys. Rev. **30**, 473 (1927).
[4] OLIPHANT, M.L.E.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **124**, 228 (1929).
[5] GERTHSEN, C.: Phys. Z. **31**, 948 (1930).
[6] SCHNEIDER, G.: Ann. d. Phys. **11**, 357 (1931).
[7] KOCH, J.: Z. Physik **100**, 685 (1936).
[8] HEALEA, M.: Phys. Rev. **49**, 925 (1936).
[9] PAWLOW, W.J., u. S.V. STARODUBTSEW: J. exp. theoret. Phys. USSR. **7**, 409 (1937).
[10] VEITH, W.: Ann. d. Phys. **29**, 189 (1937).
[11] PAETOW, H., u. W. WALCHER: Z. Physik **110**, 69 (1938).
[12] HEALEA, M., u. C. HOUTERMANS: Phys. Rev. **58**, 608 (1940).
[13] CHAUDHRI, R.M., u. A.W. KHAN: Proc. Phys. Soc. Lond. **61**, 526 (1948).
[14] GREEN, D.: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B **63**, 876 (1950).
[15] PLOCH, W.: Z. Physik **130**, 174 (1951).
[16] MASSEY, H.S.W., u. E.H.S. BURHOP: Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford 1952.
[17] HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **89**, 244 (1953).
[18] HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **91**, 543 (1953).
[19] HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **93**, 652 (1954).
[20] HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **96**, 325 (1954).
[21] HAGSTRUM, H.D.: Rev. Sci. Instrum. **24**, 1122 (1953).
[22] READ, G.E.: Phys. Rev. **31**, 629 (1928).
[23] GURNEY, R.W.: Phys. Rev. **32**, 467 (1928).
[24] SAWYER, R.B.: Phys. Rev. **35**, 1090 (1930).
[25] RAMSAUER, C., u. R. KOLLATH: Ann. d. Phys. **16**, 560 (1933).
[26] WOODCOCK, K.S.: Phys. Rev. **38**, 1696 (1931).
[27] LONGACRE, A.: Phys. Rev. **46**, 407 (1934).

Abhängigkeit des Reflexionsfaktors von Energie, Masse und Elektronenstruktur der auftreffenden Ionen finden. Auch wurde die Ionenreflexion, die stark von der Oberflächenreinheit des Targets abhängt, meistens an nicht hinreichend entgasten Oberflächen gemessen, so daß Aussagen über die Wechselwirkung mit dem Metallgitter in diesem Energiebereich kaum möglich waren*.

Es wurde daher zunächst der Reflexionsfaktor ϱ (Zahl der reflektierten Ionen/Zahl der auftreffenden Ionen) bei einer Primärenergie der Ionen von 0,4 bis 4 keV sowie das Energiespektrum der reflektierten Ionen gemessen. Als auftreffende Teilchen wurden aus drei Gründen die einfach positiv geladenen Alkaliionen ausgewählt: 1. Mit den Alkalien kann der Reflexionsfaktor ϱ bei ähnlich bleibender Elektronenhülle in einem weiten Massenbereich (^{6}Li bis ^{133}Ca) der auftreffenden Teilchen gemessen werden. Dies gibt zusammen mit einer Bestimmung des Isotopieeffektes bei der Reflexion (^{6}Li und ^{7}Li, ^{39}K und ^{41}K, ^{85}Rb und ^{87}Rb) die Möglichkeit einer Trennung von Massen- und Hülleneinfluß auf die Ionenreflexion. 2. Die Alkalien haben eine geringe Ionisierungsarbeit, so daß man mit einer kleinen Neutralisationsrate (Zahl der neutral reflektierten Atome/Zahl der auftreffenden Ionen) bei der Reflexion rechnen kann. Eine große Neutralisationsrate, wie sie z. B. bei den Edelgasionen vorliegt[28, 29, 30, 31], würde die Messung der reflektierten Teilchen natürlich sehr erschweren. 3. Die Alkalien lassen sich leicht gleichzeitig in einer einfachen Thermionenquelle erzeugen, so daß die Messungen mit den verchiedenen Alkaliionen jeweils in einem Versuch ausgeführt werden können.

Als Target wurde Molybdän verwendet, bei dem mit begrenztem experimentellen Aufwand die Herstellung einer reinen Oberfläche möglich ist.

2. Experimentelle Anordnung

Die experimentelle Anordnung, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, besteht aus einem 60°-Massenspektrometer mit einem Auffängersystem, das für genaue Gegenspannungsmessungen mit konzentrischem Gegenfeld geeignet ist.

Die Alkaliionen werden durch Thermionenemission des mit einer Alkalisalzlösung präparierten Wolframbandes *W* erzeugt, durch die Immersionslinse *L* beschleunigt und auf den Eingangsspalt *Es* fokussiert.

* Einige in der älteren Literatur gegebenen Deutungsversuche von Reflexionsfaktormessungen[23, 27, 5, 6] haben zu keiner näheren Vorstellung über den Mechanismus der Ionenreflexion im mittleren Energiebereich geführt.

[28] Siehe Fußnote 4 auf S. 162.

[29] Siehe Fußnoten 17—21 auf S. 162.

[30] Parker, J. H.: Phys. Rev. **97**, 1611 (1955).

[31] Varnerin, L. J.: Phys. Rev. **91**, 859 (1953).

Die Beschleunigungsspannung wird durch ein stabilisiertes Hochspannungsgerät geliefert und ist von 0,15 bis 6 keV regelbar. Nach Durchlaufen der Eingangsblenden *Eb* werden die Ionen im magnetischen Sektorfeld *S* nach Massen getrennt, passieren dann die Ausgangsblende *Ab*, den Ausgangsspalt *As* sowie die Sperrblende *Sb* und treffen schließlich in der Kollektorkugel, die vorn zum Eintritt der Ionen eine kleine rechteckige Öffnung hat und aus den beiden gegeneinander isolierten Hälften *K1* und *K2* besteht, auf das Target *T*. Am Target wird ein Teil der Ionen reflektiert und kann am vorderen Kollektor *K1* mit einem empfindlichen Gleichstromverstärker gemessen werden. Die am

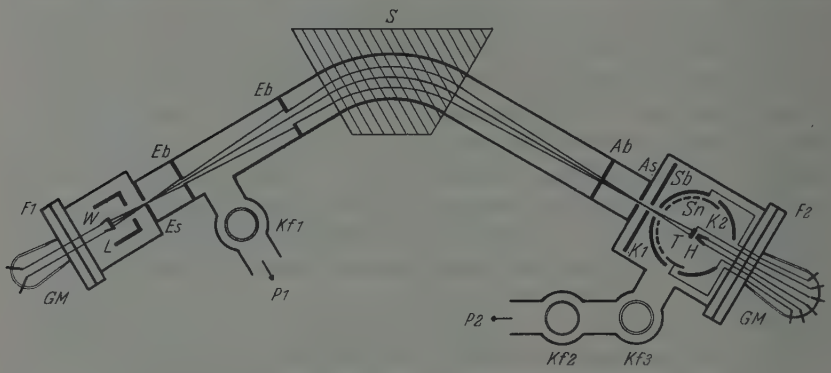


Fig. 1. Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung

Kollektor *K1* innen von den reflektierten Ionen ausgelösten Sekundärelektronen werden durch eine Bremsspannung zurückgehalten, die zwischen das Sperrnetz *Sn* (Durchlässigkeit $\approx 80\%$) und den Kollektor *K1* gelegt wird[32]. Die hintere Kollektorhälfte *K2* dient zur Messung der möglicherweise am Target vorbeilaufenden Ionen. Das Target *T* kann zum Ausheizen mit Elektronen beschossen werden, die von der Heizkathode *H* emittiert werden. Wegen der hohen Anforderungen an das Vakuum ist die gesamte Apparatur, die über die Kühlfallen *Kf1* bis *Kf3* durch die beiden Hg-Diffusionspumpen *P1* und *P2* evakuiert wird, ausheizbar. Als Baustoffe wurden für das Gerät nur Kupfer, Resistin, V2A-Stahl, Molybdän und Glas verwendet. Die Ionenquelle sowie das Auffängersystem sind freitragend an Molybdänstäbe montiert, die über die Glas-Metallschmelzungen *GM* mit den beiden Flanschen *F1* und *F2* verbunden sind, so daß ein leichtes Auswechseln möglich ist. Als Dichtungsmaterial für die Flansche wurde Feinsilberfolie benutzt. Die beiden Kollektorhalbschalen sowie das Sperrnetz bestehen aus Kupferblech und wurden galvanoplastisch hergestellt. Um Störströme[33] an der

[32] KULENKAMPF, H., u. W. SPYRA: Z. Physik **137**, 416 (1954).
[33] GOBRECHT, H., u. F. SPEER: Z. Physik **135**, 331 (1953).

Kollektorkugel zu vermeiden, ist ein äußerst genaues Justieren des Auffängersystems erforderlich. Es wurden daher zur dauernden Überprüfung der Justierung an den Spalten As und Sb Fühlkontakte angebracht, die Justierfehler elektrisch anzeigen. Das gesamte Auffängersystem ist durch einen Eisenmantel gegen magnetische Störfelder geschützt.

3. Meßmethode

a) Vakuum und Oberflächenreinheit. Wegen der geringen Eindringtiefe der Ionen ist der Reflexionsfaktor stark von Adsorptionsschichten auf der Metalloberfläche abhängig, wie man aus der Fig. 2 erkennt.

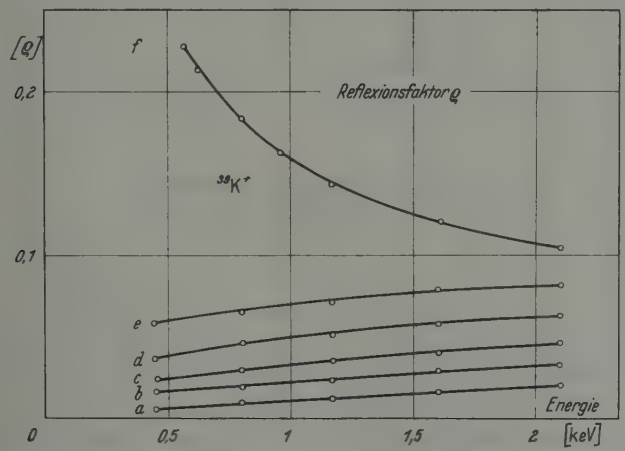


Fig. 2. Abhängigkeit des Reflexionsfaktors ϱ für $^{39}K^+$-Ionen von Adsorptionsschichten auf der Metalloberfläche. Unausgeheiztes Mo: *a*, reine Mo-Oberfläche: *f*. Die Kurven *b*—*e* wurden nach schrittweisem Ausheizen des Mo gemessen

Aus diesem Grunde ist eine sorgfältige Oberflächenreinigung durch Ausheizen bei sehr hohem Vakuum erforderlich. Ein Druck von größenordnungsmäßig 10^{-6} Torr ist noch zu groß, weil die Zeit bis sich nach dem Ausheizen die Oberfläche wieder mit einer Adsorptionsschicht bedeckt hat bei einigen 10^{-6} Torr erst einige sec beträgt[34]. Mit der im Abschn. 2 beschriebenen Apparatur wurde nach längerem Ausheizen ein Enddruck von $5 \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht. Die Druckmessung erfolgte dabei mit einer Ionisationsmanometerröhre, wobei im Druckbereich $< 5 \cdot 10^{-7}$ Torr die Ionen mit Hilfe einer Saugspannung an einem außerhalb des Meßröhrensystems angebrachten Kollektor gemessen werden konnten. Dieser Enddruck von $5 \cdot 10^{-8}$ Torr reicht gerade aus, um jeweils 10 bis 15 sec nach dem Ausheizen des Targets (1700° K) den Reflexionsfaktor vor Ausbildung der Adsorptionsschicht an der reinen Mo-Oberfläche messen zu

[34] Siehe Fußnote 21 auf S. 162.

können. (Höchstvakuumtechnik mit Drucken von 10^{-10} bis 10^{-11} Torr, die es erlaubt, über Stunden reine Oberflächen zu erhalten, stand leider nicht zur Verfügung.) Um zu prüfen, ob sich die nach dem eben angegebenen Meßverfahren erhaltenen ϱ-Werte auf reine Oberflächen beziehen, wurde ein Oberflächentest durchgeführt. Für einen solchen Test eignet sich die durch He^+-Ionen mittlerer Energie an Metalloberflächen hervorgerufene Potentialemission von Elektronen*. Von HAGSTRUM[35] wurde diese Elektronenemission in den letzten Jahren sehr genau unter-

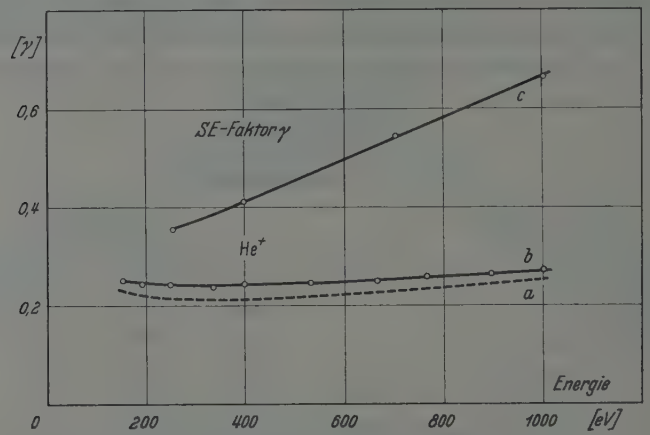


Fig. 3. SE-Faktor γ für den Prozeß $He^+ \rightarrow$ Mo bei verschiedenen Oberflächenzuständen des Targets. Reine Mo-Oberfläche (Messung von HAGSTRUM): *a*, reine Mo-Oberfläche (eigene Messung): *b*, unausgeheizte Mo-Oberfläche (eigene Messung): *c*

sucht (Höchstvakuumtechnik) und ein für reine Mo-Oberflächen charakteristischer Verlauf des Elektronenemissionsfaktors γ (Zahl der ausgelösten Elektronen/Zahl der auftreffenden Ionen) mit der Energie erhalten, der in Fig. 3 gestrichelt gezeichnet ist. Das Ergebnis unserer zum Oberflächentest ausgeführten γ-Messung mit He^+-Ionen ist ebenfalls in die Fig. 3 mit eingezeichnet. Auf Grund der befriedigenden Übereinstimmung mit dem Meßergebnis von HAGSTRUM wird geschlossen, daß sich die vorliegenden Reflexionsfaktormessungen auf reine Oberflächen beziehen.

b) Absolutwert von ϱ. Bei der Messung von ϱ müssen die gleichzeitig am Target durch Ionenstoß entstehenden Sekundärelektronen, die alle

* Die Potentialemission ist ein adiabatischer Prozeß und wird dadurch verursacht, daß an der Oberfläche das auftreffende Ion durch ein Metallelektron neutralisiert wird und die frei werdende Neutralisationsenergie den Übergang eines weiteren Metallelektrons ins Kontinuum ermöglicht. Diese Art der SE-Emission ist ihrem Wesen nach verschieden von der kinetischen SE-Emission durch Ionenstoß, die im allgemeinen erst bei höheren Energien einsetzt (ab ≈ 1 keV) und im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht wird.

[35] Siehe Fußnoten 17—21 auf S. 162.

nur Energien < 10 eV haben (s. Abschn. 9c), zurückgehalten werden. Dies geschieht durch Anlegen einer Spannung von -20 V (gegen Target) an das Sperrnetz *Sn*. Das Sperrnetz *Sn* hat gegenüber der vorderen Kollektorhälfte *Kl* eine Spannung von -10 V und hält die durch die reflektierten Ionen am Kollektor *Kl* ausgelösten Sekundärelektronen zurück.

Der Fehler, der durch die am Kollektor *K1* wieder reflektierten Ionen bei der Messung des Absolutwertes von ϱ entsteht, wurde durch Herabsetzen des Reflexionsfaktors der Kollektorkugel sehr klein gemacht, was sich durch geeignete Oberflächenbehandlung (geringe Gasadsorption) erreichen ließ. Die am Ausgangsspalt

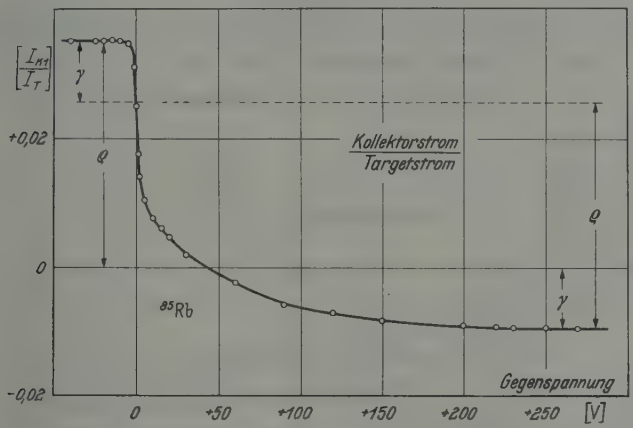


Fig. 4. Kollektorstrom i_{K1} bei Änderung der Spannung am Kollektor *K1* für $^{85}Rb^+$-Ionen der Energie $E_0 = 2$ keV

As entstehenden störenden reflektierten Ionen und Sekundärelektronen werden durch die Sperrblende *Sb* abgefangen. Eine genaue Prüfung der vorderen Kollektorhalbschale auf noch auftreffende Störströme[36] ergab einen Wert $< 1^0/_{00}$ des Primärstromes. Ebenso war der am Target vorbeilaufende Teilchenstrom infolge von Fokussierungsfehlern $< 1^0/_{00}$, wie durch Messung des Stroms an der hinteren Kollektorhälfte *K2* festgestellt wurde. Das Umschalten des Verstärkers von einer Targetstrommessung (Primärstrom) auf eine Kollektorstrommessung (reflektierte Ionen) sowie das Anlegen der verschiedenen Spannungen an Target, Kollektorschalen und das Sperrnetz geschieht durch ein magnetisch betätigtes Relais, so daß in kürzester Zeit nach Abschalten der Ausheizanlage die verschiedenen Ströme gemessen werden können.

c) Energieverteilung der reflektierten Ionen. Die Energieverteilung der reflektierten Ionen wurde nach der Gegenspannungsmethode bestimmt. Zur Aufnahme einer Gegenspannungskurve wurde der Strom der reflektierten Ionen am Kollektor *K1* in Abhängigkeit von der Spannung zwischen Kollektor *K1* und Target gemessen: Fig. 4. Die Differentiation des linken Teils der Kurve (bis Spannung 0 V) ergibt dann die

[36] Siehe Fußnote 33 auf S. 164.

Energieverteilung der Sekundärelektronen, die des rechten Teils die gesuchte Verteilung der reflektierten Ionen. Die Trennung beider ist durch die Senkrechte bei der Spannung 0 V gegeben. Der Punkt 0 V wurde wegen der Kontaktspannungen experimentell bestimmt und ergab sich durch den Schnittpunkt der in Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Geraden mit der Gegenspannungskurve zu $-0{,}3 \pm 0{,}2$ V [37, 38].

Bei der Aufnahme der Gegenspannungskurven wurde das Sperrnetz nicht benutzt. Die dabei auftretenden Fehler in der Verteilung sind klein und wurden rechnerisch ausgeglichen.

4. Meßergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Meßergebnisse zusammengefaßt mitgeteilt; eine Diskussion erfolgt in Abschn. 5.

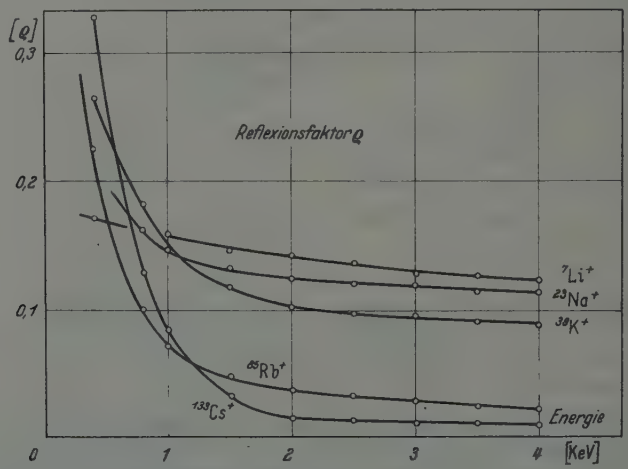


Fig. 5. Energieabhängigkeit des Reflexionsfaktors ϱ für die verschiedenen Alkaliionen

a) Absolutwert und Isotopieeffekt von ϱ. Nach der in Abschn. 3 beschriebenen Meßmethode wurde der Reflexionsfaktor der Alkaliionen im Energiebereich von $E_0 = 0{,}4$ bis 4 keV gemessen. Das Ergebnis ist in Fig. 5 dargestellt. Jeder Meßpunkt ist ein Mittelwert aus einer Reihe von Einzelmessungen, die an verschiedenen Tagen ausgeführt wurden. Die größte dabei beobachtete Abweichung vom Mittelwert betrug $\pm 6\%$.

Ein senkrechter Schnitt durch die Kurvenschar der Fig. 5 bei der konstanten Ionenenergie $E_0 = 2$ keV, also die Abhängigkeit des Reflexionsfaktors von der Ionenart ist in Fig. 6 eingetragen.

Um den Einfluß von Masse und Elektronenstruktur der Ionen auf die Reflexion getrennt betrachten zu können, wurde bei $E_0 = 2$ keV an

[37] Siehe Fußnote 9 auf S. 162.
[38] Siehe Fußnote 11 auf S. 162.

den Isotopenpaaren ^{6}Li und ^{7}Li, ^{34}K und ^{41}K, ^{85}Rb und ^{87}Rb der Isotopieeffekt, also die Größe $[\Delta\varrho(m, e)/\Delta m]_{e=\text{const}}$ (e bedeutet Elektronenstruktur, m Masse), d.h. die Neigung der Kurve $\varrho(m)$ bestimmt. Diese Neigung ist ebenfalls in die Fig. 6 mit eingezeichnet; bei allen Messungen lagen die Neigungen innerhalb der schraffierten Scheitelwinkel, die Absolutwerte innerhalb der durch die Meßpunkte gezogenen Strecken. Man sieht, daß sich die durch den gemessenen Isotopieeffekt gegebenen Neigungen zumindest in erster Näherung in die Kurve $\varrho(m, e)$ einfügen.

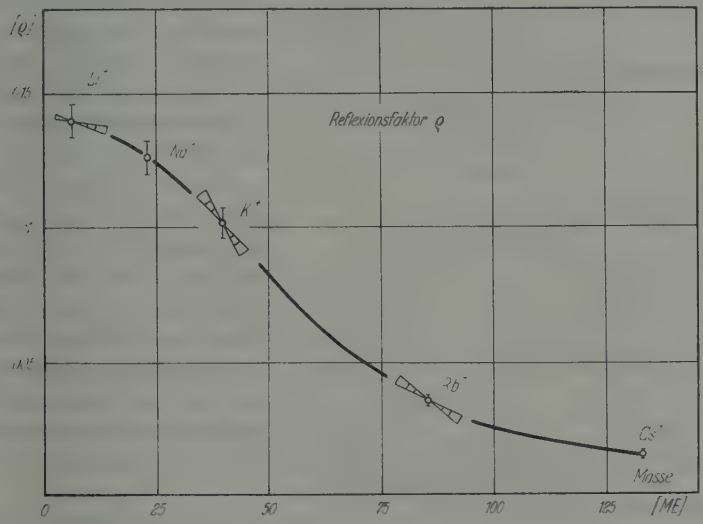


Fig. 6. Reflexionsfaktor und Isotopieeffekt von ϱ bei einer Energie $E_0 = 2$ keV für die verschiedenen Alkaliionen

Das bedeutet: Bei den Alkalien wird die Ionenreflexion im wesentlichen nur durch die Masse und nicht durch die Elektronenstruktur der Ionen bestimmt.

Betrachtet man die Fig. 6 genau, so erkennt man, daß beim Rb und K der Mittelwert der durch den Isotopieeffekt gegebenen Neigung etwas größer ist als der Kurve $\varrho(m, e)$ entspricht. Dies deutet auf einen geringen Hülleneinfluß hin im Sinne einer zunehmenden Verkleinerung von ϱ in der Reihe Cs bis Li. Möglicherweise wird die Verkleinerung von ϱ durch die Zunahme der Neutralisationsrate, herrührend von der größer werdenden Ionisierungsarbeit in der Reihe Cs bis Li [E_i^+ (Cs) = 3,9 eV, E_i^+ (Li) = 5,4 eV] verursacht. Aus dieser nur geringen Abhängigkeit des Reflexionsfaktors für die Ionen von der Ionisierungsarbeit darf wohl auf einen gegen ϱ kleinen Wert der Neutralisationsrate geschlossen werden: Denn da die Neutralisationsrate bei den Edelgasionen wegen der hohen Ionisierungsarbeit bereits ≈ 1 ist[17–21, 30, 31], sich aber, wie eben erwähnt, im Bereich kleiner Ionisierungsarbeiten bei den Alkalien nur sehr wenig ändert, muß angenommen werden, daß der wesentliche Anstieg der Neutralisationsrate erst bei höheren Ionisierungsenergien einsetzt, also der Betrag der Neutralisationsrate bei den Alkalien noch klein ist.

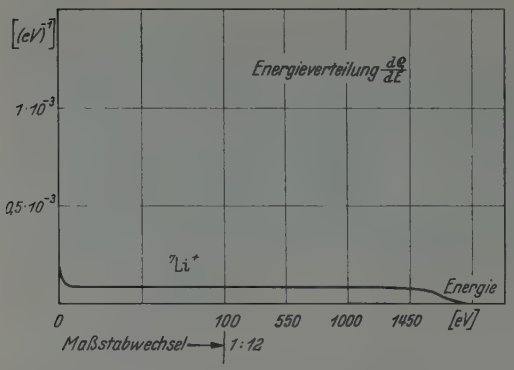


Fig. 7a—e. Energieverteilungen von reflektierten Alkaliionen mit einer Primärenergie $E_0 = 2$ keV

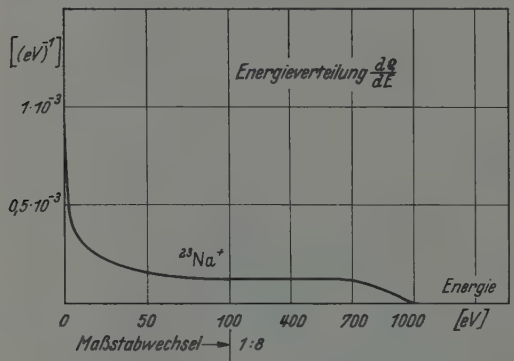


Fig. 7 b

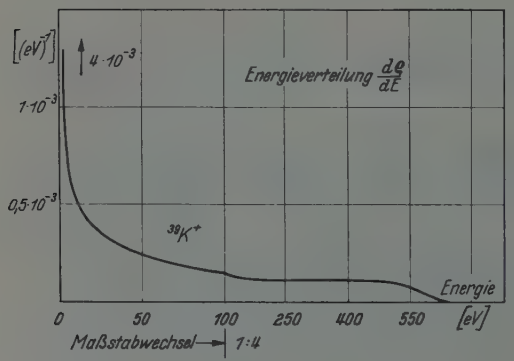


Fig. 7 c

b) Energieverteilung der reflektierten Ionen. Die Energieverteilung der reflektierten Ionen wurde für alle Alkalien nach dem in Abschn. 3 c dargestellten Verfahren durch Messung und Differentiation der Gegenspannungskurven bestimmt. Dabei ergab sich zunächst, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit die Verteilungsfunktion dQ/dE im Bereich der Ionenprimärenergien von $E_0 = 2$ keV bis $E_0 = 4$ keV, in dem Q näherungsweise konstant ist (Fig. 5), für jede Ionenart nur vom Verhältnis E/E_0 abhängt. Aus diesem Grunde genügt es, die Verteilungskurven nur für eine Primärenergie wiederzugeben: Fig. 7a—e.

5. Diskussion der Meßergebnisse

Die wichtigsten Meßergebnisse sind: 1. Näherungsweise Energieunabhängigkeit von Q bei größeren Energien, Anstieg nach kleineren Energien (Abschn. 4a). 2. Q hängt nur von der Masse der Ionen, nicht von deren Elektronenstruktur ab (Abschn. 4a). 3. Die Energieverteilungen der reflektierten Ionen sind gekennzeichnet durch eine obere Grenzenergie E_{max}, durch einen mit wachsender Massenzahl der Ionen kürzer werdenden konstanten Anteil und durch einen Anstieg bei kleinen Energien, der in dem Maße hervortritt, wie der konstante Anteil verschwindet.

Diese Ergebnisse legen folgende Modellvorstellung* von der Ionenreflexion im mittleren Energiebereich nahe: Die Ionen dringen in das Metall ein, erleiden dort elastische Stöße mit den Gitteratomen und erhalten dadurch im Metall eine Energie- und Richtungsverteilung. Nach Maßgabe dieser Energie- und Richtungsverteilung kann ein Teil der Ionen wieder aus dem Metall heraustreten und wird als reflektierter Ionenstrom gemessen. Aus der Energieunabhängigkeit des Reflexionsfaktors für Primärenergien E_0 von 1,5 bis 4 keV (Fig. 5) sowie dem teilweise konstanten Verlauf der Energieverteilungskurven (Fig. 7) darf geschlossen werden, daß die Streuung in diesem Energiebereich isotrop im Schwerpunktsystem ist. Die einfachste Wechselwirkung**, die dieses Verhalten zeigt, ist der klassische Stoß freier starrelastischer Kugeln, und es

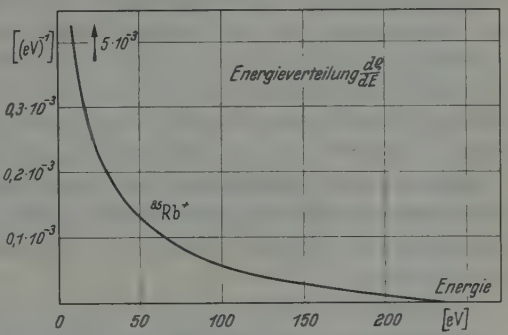


Fig. 7 d

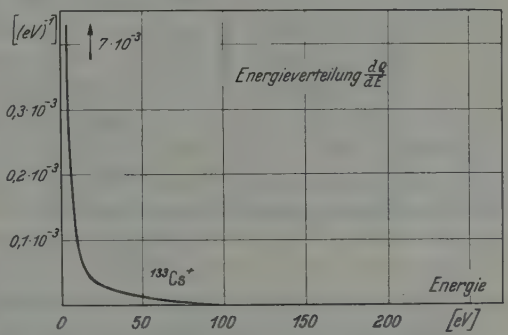


Fig. 7 e

* Während der Ausführung dieser Untersuchungen erschien eine Arbeit von KEYWELL[39], in der die Kathodenzerstäubung auf Grund einer ähnlichen Modellvorstellung behandelt wird. Verschiedene andere Autoren[40–43] waren in dieser Zeit ebenfalls bemüht, die Zerstäubung durch Stoßprozesse zu erklären und damit die ältere Vorstellung, die in der Zerstäubung einen „Verdampfungsprozeß" sah[44,45], zu ersetzen.

** Die Wechselwirkung zwischen den eindringenden Ionen und den Targetatomen ist also im hier untersuchten mittleren Energiebereich völlig anders als im Bereich hoher Energien (≈ 100 keV), in dem die Ionisationsstreuung im Metall eine wesentliche Rolle spielt[46,47].

[39] KEYWELL, F.: Phys. Rev. **97**, 1611 (1955).
[40] BRADLEY, R.C.: Phys. Rev. **93**, 719 (1954).
[41] HARRISON, D.E.: Phys. Rev. **93**, 652 (1954).
[42] WEHNER, G.K.: Phys. Rev. **93**, 653 (1954).
[43] WEHNER, G.K.: J. Appl. Phys. **25**, 270 (1954).
[44] KINGDON, K.H., u. I. LANGMUIR: Phys. Rev. **22**, 148 (1923).
[45] HIPPEL, A. v.: Ann. d. Phys. **81**, 1043 (1926).
[46] BOHR, N.: Dan. Mat. fys. Medd. **18**, 8 (1948).
[47] ALLISON, S.K., u. S.D. WARSHAW: Rev. Mod. Phys. **25**, 779 (1953).

soll nun dargelegt werden, daß sich die Meßergebnisse qualitativ im wesentlichen mit diesem Modell beschreiben lassen.

Zuvor müssen noch einige Bemerkungen über den Verlauf $\varrho(E_0)$ bei kleinen Energien gemacht werden. Der starke Anstieg von ϱ bei kleinen Energien deutet auf einen wirksam werdenden Einfluß der Bindung der Targetatome hin. Auf Grund der oben skizzierten Modellvorstellung ist es verständlich, daß sich dieser Einfluß bei den schweren Atomen am ehesten bemerkbar macht, denn diese sind bei Primärenergien von größenordnungsmäßig 1 keV bereits nach einem zentralen Stoß auf Energien abgebremst, die in der Nähe der Bindungsenergie der Targetatome (≈ 35 eV) liegen. Bei dem nachstehenden Vergleich der Folgerungen aus dem Modell mit dem Experiment wird daher nur auf den Energiebereich Bezug genommen, in dem der Reflexionsfaktor nahezu konstant ist und der Einfluß der Bindung offenbar vernachlässigt werden kann.

Nach dem Experiment liegt keine wesentliche Abhängigkeit der Ionenreflexion von der Elektronenstruktur vor; daher kann bei der folgenden theoretischen Abschätzung mit ein und demselben Radius für die starrelastischen Kugeln gerechnet werden. Um einen Überblick zu erhalten, genügt es weiterhin, zunächst nur den Einzelstoß zu betrachten, da im untersuchten Energiebereich die Zahl der Stöße gering ist: die Ionen sind bereits nach wenigen Stößen auf so kleine Energien abgebremst, daß sie sich nicht mehr frei im Gitter bewegen können. Eine einfache Rechnung unter Zugrundelegung des obigen Modells ergibt dann für den Reflexionsfaktor beim Einzelstoß:

$$\varrho \sim \left(1 - \frac{m}{M}\right) \qquad (1)$$

mit m = Masse des auftreffenden Ions und M = Masse des Gitteratoms.

ϱ hängt also nicht von der Primärenergie ab, was mit dem Experiment übereinstimmt. Auch die Größenordnung der experimentell gefundenen Massenabhängigkeit von ϱ wird durch Gl. (1) richtig wiedergegeben. Dies geht aus einer in Tabelle 1 gegebenen Zusammenstellung der experimentellen und der aus Gl. (1) berechneten Isotopieeffekte hervor. Jedoch erhält man nach Gl. (1) bei größer werdendem m für $m = M$ bereits den Wert $\varrho = 0$, was dem Experiment widerspricht ($^{133}Cs^+$ als auftreffendes Ion, Mo als Gitteratom mit Atomgewicht 96, $\varrho \approx 0{,}014$). Eine Beschreibung der Ionenreflexion im Rahmen des eingangs angeführten Modells ist also offenbar nur durch Berücksichtigung von Vielfachstößen (mehrere Einzelstöße hintereinander) möglich. Man überlegt sich leicht, daß mit der Annahme von Vielfachstößen sich auch für $m > M$ ein $\varrho > 0$ ergibt, der Reflexionsfaktor energieunabhängig bleibt, die Größenordnung der Massenabhängigkeit sich nicht ändert und somit eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erwarten ist.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der aus dem Einzelstoßmodell erhaltenen und der experimentell gefundenen Werte für den Isotopieeffekt (in Einheiten $\Delta m/m$ angegeben) sowie für die Maximal- und Minimalenergien der Energieverteilung*

	Gemessene Werte			Berechnete Werte		
	$-\left\lvert\frac{\Delta\varrho}{\varrho}\right\rvert$	E_{max} [keV]	E_{min} [keV]	$-\left\lvert\frac{\Delta\varrho}{\varrho}\right\rvert$	E_{max} [keV]	E_{min} [keV]
Li	$(0{,}05 \pm 0{,}02)$	1,8	0	0,07	1,7	1,5
Na	—	1,0	0	—	1,2	0,75
K	$(1{,}0 \pm 0{,}3)$	0,65	0	0,7	0,85	0,36
Rb	$(2{,}8 \pm 0{,}5)$	0,25	0	8,6	0,12	0,01
Cs	—	0,1	0	—	—	—

Nach Diskussion der Energie- und Massenabhängigkeit von ϱ soll nun, zunächst wieder nur mit dem Einzelstoßansatz, die Energieverteilung der reflektierten Ionen besprochen werden. Man erhält für die Energieverteilung $d\varrho/dE$ leicht:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\varrho}{dE} &= \begin{cases} \text{const} & \text{für} \quad E_{min} < E < E_{max} \\ 0 & \text{für} \quad E < E_{min} \text{ und } E > E_{max} \end{cases} \\ \text{mit} \quad E_{min} &= \left[\frac{\frac{M}{m} - 1}{\frac{M}{m} + 1}\right]^2 E_0 \text{ und } E_{max} = \left[\frac{\frac{M}{m} - 1}{\frac{M}{m} + 1}\right] E_0 . \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Wie man aus den Fig. 7a—e erkennt, kann für $m < M$ (mit Ausnahme des Rb) im oberen Energiebereich die gemessene Energieverteilung durch $d\varrho/dE = \text{const}$ wiedergegeben werden und ist damit in Übereinstimmung mit der aus dem Modell erhaltenen Verteilung der Gl. (2). Auch die aus Gl. (2) berechneten Maximalenergien stimmen einigermaßen mit dem Experiment überein (vgl. Tabelle 1). Jedoch brechen die gemessenen Verteilungen keineswegs bei einer Minimalenergie ab, sondern ein erheblicher Teil der reflektierten Ionen hat Energien zwischen $E = 0$ und $E = E_{min}$. Auch dieses experimentelle Ergebnis führt zur Annahme von Vielfachstößen. Denn bei Berücksichtigung von Vielfachstößen wird sich, wie man sich leicht überlegt, gegenüber dem Einzelstoß im oberen Energiebereich ($E_{min} < E < E_{max}$) die Verteilung nicht wesentlich ändern und damit in Übereinstimmung mit dem Experiment bleiben. Für den unteren Energiebereich ($0 < E < E_{min}$) erhält man mit Vielfachstreuung das von der Messung geforderte $d\varrho/dE > 0$.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Mit dem Modell „Klassischer Vielfachstoß zwischen freien starrelastischen Kugeln" lassen sich qualitativ einige wesentliche Züge der bei der Untersuchung der Ionenreflexion an reinen Mo-Oberflächen erhaltenen Meßergebnisse, wie die Energieunabhängigkeit von ϱ, die Form der Energieverteilung der reflektierten

Ionen und der Gang von ϱ sowie der Energieverteilung mit der Masse deuten.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Überlegungen sollen nur einen Überblick über eine mögliche Deutung der Reflexionsfaktormessungen im Rahmen einer einfachen klassischen Modellvorstellung geben. Eine quantenmechanische Theorie der Ionenreflexion ist im Zusammenhang mit der vorliegenden experimentellen Untersuchung von v. ROOS[48] entwickelt worden. Die quantitativen Ergebnisse der Rechnungen von v. ROOS stimmen recht befriedigend mit den hier gegebenen experimentellen Daten überein. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment findet sich in der zitierten Arbeit von v. ROOS.

6. Vergleich mit bisherigen Messungen

Absolutwerte und Energieabhängigkeit des Reflexionsfaktors. Einzelmessungen des Absolutwertes und der Energieabhängigkeit liegen nur beim H^+, Li^+, Cs^+ und bei den Edelgasionen vor. Für die Edelgasionen im Energiebereich 0,1 bis 1 keV wurde von HAGSTRUM[49] angegeben, daß der Reflexionsfaktor energieunabhängig und wegen der großen Neutralisationsrate sehr klein sei ($He^+ \rightarrow Mo$: $\varrho \approx 0{,}015$); genauere quantitative Messungen fehlen.

Diese Meßdaten für den Reflexionsfaktor, die gelegentlich einer Untersuchung der Potentialemission (vgl. Abschn. 3a) erhalten wurden, sind die einzigen veröffentlichten Werte, die sich auf reine Oberflächen beziehen. Bei allen anderen in der Literatur angegebenen Messungen wurden zwar teilweise die Oberflächen ausgeheizt, doch konnte eine Prüfung der Oberflächenreinheit nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grunde ist nur ein beschränkter Vergleich der Meßwerte dieser Arbeit mit den Literaturdaten möglich, denn in Abschn. 3a wurde gezeigt, daß, je nach Güte des Ausheizens, der Reflexionsfaktor sehr verschiedene Werte haben kann.

Die Messungen von GREEN[50] ergaben im Energiebereich um 1 keV für neutrale metastabile Edelgasatome und ausgeheizte Metalloberflächen ein geringes Absinken der Neutralteilchenreflexion mit steigender Energie. Die Meßdaten dieser beiden Arbeiten (HAGSTRUM, GREEN) stehen also im wesentlichen in Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung. Dagegen fanden HEALEA und HOUTERMANS[51] für Edelgasionen, RAMSAUER und KOLLATH[52] sowie HEALEA[53] für H^+-Ionen und PAETOW und WALCHER[54] für Cs^+-Ionen im gleichen Ener-

[48] Roos, O. v.: Z. Physik **147**, 184 (1957).
[49] Siehe Fußnoten 17—21 auf S. 162.
[50] Siehe Fußnote 14 auf S. 162.
[51] Siehe Fußnote 12 auf S. 162.
[52] Siehe Fußnote 25 auf S. 162.
[53] Siehe Fußnote 8 auf S. 162.
[54] Siehe Fußnote 11 auf S. 162.

giebereich einen Anstieg von ϱ mit wachsender Energie. Ein solcher Anstieg wurde auch in dieser Arbeit bei gasbedeckten Targets festgestellt (Fig. 2) und dürfte auf ein kompliziertes Zusammenwirken der verschiedenen Streuung in der Adsorptionsschicht und dem Trägermetall zurückzuführen sein. Für Li^+, bei dem wegen der größeren Eindringtiefe der Reflexionsfaktor nicht so abhängig von der Reinheit der Oberfläche ist, wurde von PLOCH[55] in Übereinstimmung mit unseren Messungen ein Absolutwert von ϱ der Größenordnung 0,1 und ein Sinken mit größer werdender Energie gemessen. Ein solches Absinken wurde auch von READ[56] und SAWYER[57] beim Li^+ festgestellt.

Isotopieeffekt des Reflexionsfaktors. Der Isotopieeffekt bei der Ionenreflexion läßt sich für Li^+ aus der bereits zitierten Arbeit von PLOCH[55] entnehmen. Man erhält einen Wert für $\Delta\varrho/\varrho$, der um einen Faktor zwei bis drei über dem von uns gemessenen liegt. Der Grund dafür ist, daß PLOCH die durch die reflektierten Ionen ausgelösten Sekundärelektronen nicht berücksichtigen konnte (vgl. Abschn. 3b), was wegen des großen Isotopieeffektes bei der Sekundärelektronenauslösung (s. Abschn. 9b) zu erheblichen Fehlern (mindestens 100%) führt.

Massenabhängigkeit des Reflexionsfaktors. Es finden sich in der Literatur[58–61] verschiedentlich darüber Hinweise, daß der Reflexionsfaktor offenbar mit kleiner werdender Ionenmasse steigt. Die Gründe für diesen auch in der vorliegenden Arbeit festgestellten Anstieg wurden in Abschn. 5 dargelegt.

Einfluß der Elektronenstruktur des auftreffenden Ions auf die Größe des Reflexionsfaktors. In der Literatur finden sich darüber keine Angaben. Der Einfluß der Elektronenstruktur auf die Reflexion von Alkaliionen wurde in Abschn. 4a erörtert.

Energieverteilung der reflektierten Ionen. Von GURNEY[58], LONGACRE[59] und SAWYER[62] wurde in einigen älteren Arbeiten im unteren Energiebereich, der von uns nicht näher untersucht wurde, die mittlere Energie von reflektierten Li^+-Ionen bei verschiedenen Auftreff- und Reflexionswinkeln gemessen. Die Ergebnisse der genannten Arbeiten scheinen anzudeuten, daß bei kleinen Energien ($E_0 = 30$ bis 300 eV) die Ionen nicht mehr in das Metall eindringen, sondern — möglicherweise wegen der wirksam werdenden Bindung — bereits an der Oberfläche reflektiert

[55] Siehe Fußnote 15 auf S. 162.
[56] Siehe Fußnote 22 auf S. 162.
[57] Siehe Fußnote 24 auf S. 162.
[58] Siehe Fußnote 23 auf S. 162.
[59] Siehe Fußnote 27 auf S. 162.
[60] Siehe Fußnote 5 auf S. 162.
[61] Siehe Fußnote 6 auf S. 162.
[62] Siehe Fußnote 24 auf S. 162.

werden. Anzeichen für eine Oberflächenreflexion bei diesen kleinen Energien wurden auch in der vorliegenden Arbeit festgestellt (vgl. Abschn. 4a und 6). Energieverteilungen für mittlere Primärenergien wurden in der Literatur noch nicht angegeben. Jedoch läßt sich aus einer von PLOCH[63] veröffentlichten Gegenspannungskurve, die allerdings ohne konzentrisches Gegenfeld für reflektierte Li^+-Ionen der Primärenergie 1 keV (ausgeheiztes Pt-Target) aufgenommen wurde, eine Verteilung entnehmen, die der in dieser Arbeit gegebenen ähnlich ist.

B. Sekundärelektronenemission

7. Vorbemerkungen

Über die kinetische SE-Emission durch Ionenstoß im mittleren Energiebereich wurden in der Literatur bereits zahlreiche Messungen veröffentlicht[64-80], die sich jedoch ausschließlich auf gasbedeckte Targets beziehen. Die SE-Emission ist jedoch ebenso wie die Ionenreflexion stark abhängig von der Oberflächenreinheit (zusätzliche Auslösung von SE in adsorbierten Schichten), so daß die Ergebnisse der genannten Arbeiten zum Teil recht verschieden sind und kaum Schlüsse auf den Auslöseprozeß an reinen Metalloberflächen zulassen.

Aus diesem Grunde wurde im Bereich 0,2 bis 4 keV der SE-Faktor γ, der Isotopieeffekt bei der SE-Emission und die Energieverteilung der ausgelösten Elektronen beim Aufprall von Alkaliionen auf reine Mo-Oberflächen gemessen.

Der für die Messung der Ionenreflexion so besonders geeignete Prozeß „Alkaliionen → Mo-Oberfläche" ist auch für die Untersuchung der SE-Emission sehr günstig; denn wegen der kleinen Ionisierungsarbeit der Alkalien kann keine zusätzliche

---

[63] Siehe Fußnote 15 auf S. 162.
[64] Siehe Fußnoten 1—3 auf S. 162.
[65] Siehe Fußnoten 6—15 auf S. 162.
[66] Siehe Fußnote 25 auf S. 162.
[67] CAMPAN, T. J.: Phys. Z. **32**, 593 (1931).
[68] JACKSON, W. J.: Phys. Rev. **40**, 1043 (1932).
[69] ROSTAGNI, A.: Z. Physik **88**, 55 (1934).
[70] GÜNTHERSCHULZE, A., u. H. BETZ: Z. Physik **108**, 780 (1938).
[71] GÜNTHERSCHULZE, A., u. W. BÄR: Z. Physik **109**, 121 (1938).
[72] HEALEA, M.: Phys. Rev. **55**, 984 (1939).
[73] OLIPHANT, M. L. E.: Proc. Roy. Soc. Lond. **127**, 373 (1930).
[74] LINFORD, L. H.: Phys. Rev. **47**, 279 (1935).
[75] ALLAN, J. S.: Phys. Rev. **55**, 336 (1939).
[76] GRASSMANN, E.: Ann. d. Phys. **35**, 465 (1939).
[77] COUCHET, G.: C. R. Acad. Sci., Paris **235**, 944 (1952).
[78] PHILBERT, G.: C. R. Acad. Sci., Paris **237**, 882 (1953).
[79] DUNAEW, A., u. I. P. FLAKS: Dokl. Akad. Nauk SSSR. **91**, 43 (1953).
[80] SCHWARTZ, M., u. P. L. COPELAND: Phys. Rev. **96**, 1466 (1954).

Potentialemission* von Elektronen an der Mo-Oberfläche stattfinden, welche die Messung der kinetischen Elektronenemission stören würde. Die anderen in Abschn. 1 aufgeführten Gründe, die zur Wahl der Alkaliionen als auftreffende Teilchen und Mo als Target führten, gelten sinngemäß auch für die SE-Messungen.

8. Meßmethode

Zur Messung der Sekundärelektronen, die mit dem in Abschn. 2 bereits ausführlich beschriebenen Auffängersystem durchgeführt wurde, ist es erforderlich, die reflektierten Ionen von den SE zu trennen. Zu diesem Zweck wurden die Elektronen durch geeignete Spannungen umgelenkt und am hinteren Kollektor *K2* gemessen. Die am vorderen Kollektor *K1* durch die reflektierten Ionen ausgelösten SE wurden wieder durch ein elektrisches Bremsfeld zwischen Sperrnetz *Sp* und Kollektor *K1* zurückgehalten.

Eine Trennung durch Abbremsung der reflektierten Ionen, entsprechend der Bremsung der Elektronen bei der Messung des Reflexionsfaktors (s. Abschn. 3b), ist für hohe Primärenergien ($E_0 = 3$ bis 4 keV) und leichte Ionen (Li^+, Na^+) wegen der großen Energie der reflektierten Ionen und der deshalb erforderlichen hohen Bremsspannung U_b unvorteilhaft: Durch geringe Kapazitätsschwankungen infolge der unvermeidlichen mechanischen Schwingungen des zur Sicherstellung eines hohen Isolationswiderstandes freitragend aufgehängten Kollektorsystems wie auch durch das Umschalten der Bremsspannung werden nämlich am Verstärkereingang Störströme erzeugt, die mit wachsendem U_b die Meßgenauigkeit merklich herabsetzen und besonders die Messung des Isotopieeffektes schwierig machen.

9. Meßergebnisse

a) Absolutwert von γ. Den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die SE-Emission erkennt man aus der Fig. 8. Die γ-Kurven *a'* und *f'* der Fig. 8 wurden bei den gleichen Oberflächenzuständen aufgenommen wie die entsprechenden ϱ-Kurven *a* und *f* der Fig. 2.

In der Fig. 9 ist der SE-Faktor γ auch der übrigen Alkaliionen in Abhängigkeit von der Energie für reine Mo-Oberflächen eingetragen. Jeder Meßpunkt ist ein Mittelwert aus einer Reihe von Einzelmessungen, die an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden. Die größte dabei beobachtete Abweichung vom Mittelwert betrug $\pm 6\%$.

b) Isotopieeffekt bei der SE-Auslösung. Um Aussagen über die Massenabhängigkeit des SE-Faktors zu gewinnen, wurde mit den Li^+-, K^+- und Rb^+-Isotopen der Isotopieeffekt der SE-Auslösung bei einer

* Die Potentialemission (vgl. Fußnote * in Abschn. 3a) kann nur auftreten, wenn 1. Neutralisation beim Auftreffen des Ions stattfindet und 2. die Neutralisationsenergie E_n (= Ionisierungsarbeit E_i^+) hinreichend groß ist, um ein Metallelektron zu befreien ($E_n > 2E_a$ mit E_a = Austrittsarbeit des Targets, wie eine einfache energetische Betrachtung ergibt). Beide Bedingungen sind für den Fall „Alkaliionen → Mo-Oberfläche" nicht erfüllt [E_i^+ steigt in der Reihe der Alkalien von $E_i^+(\mathrm{Cs}) = 3{,}9$ eV bis $E_i^+(\mathrm{Li}) = 5{,}4$ eV; $E_a(\mathrm{Mo}) = 4{,}3$ eV].

Energie $E_0 = 2{,}5$ keV gemessen. Das Ergebnis dieser Isotopieeffektmessungen ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die dort angegebenen Fehler sind die mittleren quadratischen Fehler der Einzelmessung. Als Beispiel einer Isotopieeffektmessung

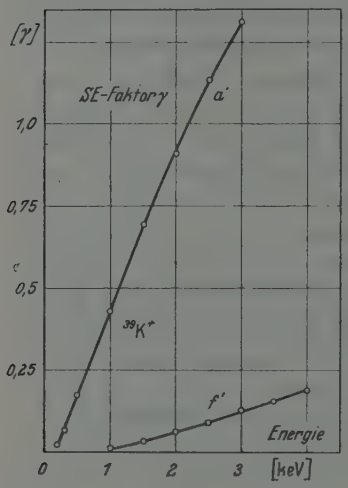


Fig. 8. SE-Faktor γ für $^{39}K^+$-Ionen. Unausgeheizte Mo-Oberfläche: a', reine Mo-Oberfläche: f

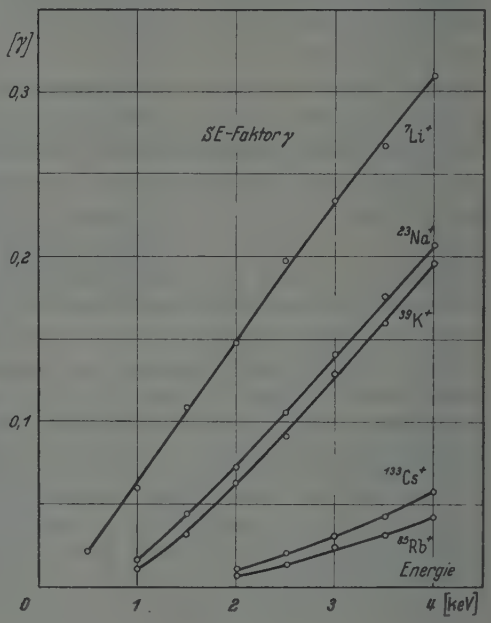


Fig. 9. Energieabhängigkeit des SE-Faktors γ für die verschiedenen Alkaliionen (reine Mo-Oberfläche)

ist in Fig. 10 im Energiebereich um 2 keV die Abhängigkeit des SE-Faktors von der Energie für $^6Li^+$ und $^7Li^+$ dargestellt.

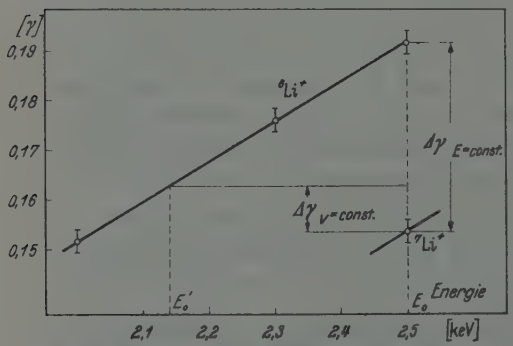


Fig. 10. Isotopieeffekt der SE-Auslösung durch 2,5 keV-Lithiumionen. Bei den Energien E_0 bzw. E_0' haben die entsprechenden Li^+-Isotope gleiche Geschwindigkeit V

Tabelle 2. *Isotopieeffekt der SE-Auslösung durch 2,5 keV-Alkaliionen (in Einheiten $\Delta m/m$ angegeben)*

	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\Big\vert_{E=\text{const}}$	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\Big\vert_{v=\text{const}}$
Li	$-(1{,}4 \pm 0{,}2)$	$-(0{,}3 \pm 0{,}2)$
K	$-(1{,}2 \pm 0{,}2)$	$+(0{,}4 \pm 0{,}2)$
Rb	$-(1{,}2 \pm 0{,}2)$	$+(0{,}5 \pm 0{,}2)$

c) Energieverteilung der SE. Durch Differentiation des linken Teils der in Abschn. 3 c besprochenen Gegenspannungskurven wurde die Energieverteilung der durch die Alkaliionen ausgelösten SE bestimmt. Das Ergebnis ist in den Fig. 11 a—e

dargestellt ($d\gamma/dE$ für alle Alkalien auf gleiche Fläche normiert). Die Figuren geben mittlere Verteilungen wieder, die aus mehreren an verschiedenen Tagen gemessenen Gegenspannungskurven erhalten wurden. Die Fehler in den Energieverteilungen betrugen $\pm 5\,\%$ (maximale Abweichung der an verschiedenen Tagen aufgenommenen Energieverteilungskurven von der mittleren Verteilung).

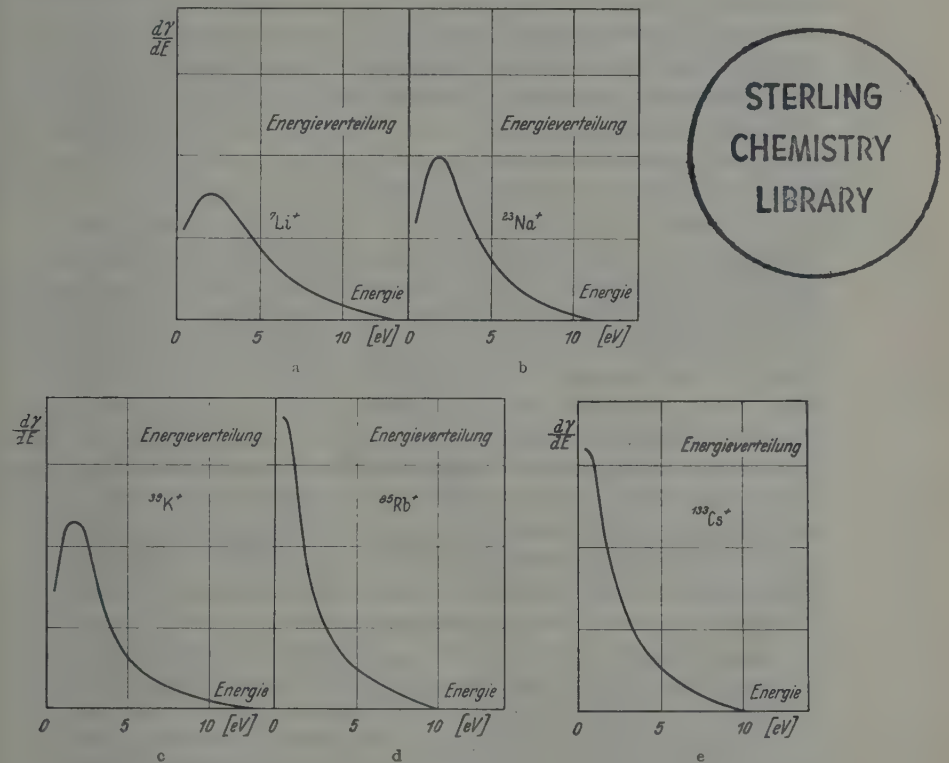


Fig. 11a—e. Energieverteilungen der durch Alkaliionen ausgelösten SE ($E_0 = 2{,}5$ keV)

Unterhalb 0,5 eV ist die Energieverteilung wegen der magnetischen Reststreufelder ($\approx 0{,}3 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{V \cdot sec \cdot m^{-2}}$) unsicher und daher nicht mit eingetragen. Die Änderung des Reststreufeldes infolge des für die Alkaliionen verschieden starken magnetischen Ablenkfeldes ist wegen der Eisenabschirmung so gering, daß der Verlauf $d\gamma/dE$ für Energien $>0{,}5$ eV dadurch nicht beeinflußt wird. Dies wurde in einer besonderen Messung festgestellt.

10. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit bisherigen Messungen

Die in Abschn. 9 beschriebenen Meßergebnisse lassen sich, wie in diesem Abschnitt gezeigt wird, qualitativ verstehen, wenn man sich von der kinetischen SE-Emission im mittleren Energiebereich folgende

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

Vorstellung macht: Die Ionen dringen in das Metall ein und erzeugen dort, entsprechend ihrer Energie- und Richtungsverteilung, die Sekundärelektronen durch Ionisationsprozesse*. Dabei ist die Energie- und Richtungsverteilung der Ionen, wie die Ergebnisse der Reflexionsfaktormessungen zeigen, durch die Gitterstöße bestimmt und der Einfluß der Ionisation selbst auf die Verteilung darf als klein angesehen werden.

Von PLOCH[81] wurde die Vorstellung: SE-Emission durch ionisierende Vielfachstöße bereits einmal diskutiert**. Dabei ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, weil PLOCH mit den Li^+- und Ne^+-Isotopen für gasbedeckte Targets experimentell eine Unabhängigkeit des SE-Faktors γ von der Masse der Ionen bei gleicher Auftreffgeschwindigkeit gefunden hatte, die wegen der massenabhängigen Bremsung nicht durch eine Vielfachionisation erklärt werden konnte. PLOCH gab deshalb diese Vorstellung wieder auf und schloß aus der gemessenen Massenunabhängigkeit, daß es sich bei der SE-Emission um einen reinen Oberflächeneffekt handeln müsse. Genauere Messungen des Isotopieeffektes von HIGATSBERGER, DEMOREST und NIER[82] mit Ne^+- und A^+-Ionen (unausgeheizte Targets), die von uns bestätigt wurden[83], ergaben jedoch, daß diese, von PLOCH gefundene Massenunabhängigkeit des SE-Faktors γ bei gleicher Auftreffgeschwindigkeit der Ionen nur eine Näherung darstellt. Es liegt bei unausgeheizten Targets durchaus eine Massenabhängigkeit vor, die allerdings gering ist. Wie man der Tabelle 2 entnimmt, besteht auch bei reinen Mo-Oberflächen eine Massenabhängigkeit von γ bei gleicher Auftreffgeschwindigkeit. Damit kann aber die Annahme einer SE-Auslösung durch Vielfachionisation aufrecht erhalten werden, wie in diesem Abschnitt noch deutlich werden wird.

Zunächst soll im Rahmen der eingangs erläuterten Modellvorstellung der Isotopieeffekt rechnerisch abgeschätzt werden. Betrachtet man die

* Es soll sich also um eine Auslösung gebundener Elektronen handeln. Eine direkte Auslösung freier Metallelektronen durch Ionenstoß (analog der SE-Auslösung durch Elektronen) ist wegen des großen Massenunterschiedes von Ion und Elektron nicht möglich, worauf schon von PLOCH (siehe Fußnote 15 auf S. 162) hingewiesen wurde.

** Die übrigen in der Literatur angegebenen Überlegungen zur SE-Emission[84,85], die im wesentlichen davon ausgehen, daß durch die auftreffenden Teilchen die Oberfläche „verändert" wird (lokale Erhitzung von Oberflächenelementen, Verwandlung der Oberfläche in eine gasähnliche Phase), brachten keine befriedigende Klärung des Auslöseprozesses.

[81] Siehe Fußnote 15 auf S. 162.

[82] HIGATSBERGER, M. J., H. L. DEMOREST u. A. O. NIER: J. Appl. Phys. **25**, 883 (1954).

[83] BRUNNÉE, C.: Unveröffentlicht.

[84] KAPITZA, P. L.: Phil. Mag. **45**, 989 (1923).

[85] SOMMERMEYER, K.: Ann. d. Phys. **25**, 481 (1936).

SE-Auslösung als einen Ionisationsprozeß, so ist γ nach PLOCH[86] gegeben durch:

$$\gamma \sim \int_{v_0}^{0} \sigma_i \left(\frac{\overline{dv}}{dx}\right)^{-1} dv \qquad (3)$$

mit σ_i = differentielle Ionisierung und $\overline{dv}/dx$ = mittlerer Geschwindigkeitsverlust pro Weg.

$\overline{dv}/dx$ kann aber, da nach Teil A dieser Untersuchung die Gitterstöße näherungsweise als Stöße zwischen freien starrelastischen Kugeln betrachtet werden können, sofort angegeben werden. Man erhält nach einfacher Rechnung:

$$\frac{\overline{dv}}{dx} \sim -\frac{\frac{M}{m}}{\left(1+\frac{M}{m}\right)^2} v. \qquad (4)$$

σ_i darf nach quantenmechanischen Rechnungen über die Ionisation durch Stoß freier Atome als nur geschwindigkeitsabhängig angesetzt werden[87]. Damit erhält man für den Isotopieeffekt bei konstanter Geschwindigkeit aus Gl. (3) und (4) leicht:

$$\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)_{v_0} = -\frac{M-m}{M+m}\frac{\Delta m}{m}. \qquad (5)$$

Für $m < M$ (Li, Na, K, Rb; Mo als Target) sollte also bei gleicher Geschwindigkeit das schwerere Teilchen einen kleineren SE-Faktor haben. Wie die Tabelle 2 zeigt, trifft dies für die Li-Isotope zu. Auch die Größenordnung des aus Gl. (5) folgenden Isotopieeffektes stimmt beim Li mit dem gemessenen etwa überein (gem: $-0{,}3\,\Delta m/m$, ber.: $-0{,}9\,\Delta m/m$). Für K und Rb wurden jedoch experimentell positive Werte festgestellt, was mit Gl. (5) nicht übereinstimmt, die zwar für wachsendes m einen immer kleiner werdenden negativen Isotopieeffekt ergibt, aber für $m < M$ nicht zu positiven Werten führt. Es wird also für die übrigen Alkalien durch Gl. (5) nur der Gang des Isotopieeffektes mit der Masse einigermaßen wiedergegeben.

Möglicherweise rühren die Unterschiede zwischen den Ergebnissen dieser Abschätzung und dem Experiment davon her, daß die gestoßenen Gitterteilchen ihrerseits wieder Sekundärelektronen auslösen, was in Gl. (5) nicht berücksichtigt wurde. Man überlegt sich leicht, daß dieser Effekt, der beim Li wegen der großen Massendifferenz $(M-m)$ noch keine Rolle spielen würde, mit wachsender Masse m immer größer werden müßte und eine Verschiebung der Größe $(\Delta\gamma/\gamma)_{v_0}$ nach positiven Werten bewirken könnte.

Für die Größe $(\Delta\gamma/\gamma)_{E_0}$ erhält man nach Gl. (3) und (4) unter der Annahme eines vom linearen Anstieg mit der Geschwindigkeit nicht allzu verschiedenen Verlaufs $\sigma_i(v)$ mit den in unseren Messungen

[86] Siehe Fußnote 15 auf S. 162.

[87] BATES, D. R., H. S. W. MASSEY: Phil. Mag. **45**, 111 (1954).

vorkommenden Werten m und M eine Abhängigkeit von m, die in Näherung durch

$$\left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right)_{E_0} \approx -\frac{\Delta m}{m} \qquad (6)$$

gegeben ist. Nach dieser Abschätzung sollte also der Isotopieeffekt $(\Delta\gamma/\gamma)_{E_0}$ für alle Alkaliionen von der Größenordnung $-\Delta m/m$ sein, was mit dem Experiment übereinstimmt (vgl. Tabelle 2).

Die von PLOCH[88], HIGATSBERGER, DEMOREST und NIER[89] an gasbedeckten Targets gemessenen Isotopieeffekte (A^+, Ne^+, Li^+) liegen ebenfalls in dieser Größenordnung. Allerdings sind die von diesen Autoren bestimmten Absolutwerte von γ wesentlich größer als die von uns gemessenen. Dies gilt auch für alle anderen in der Literatur (Zitate in Abschn. 7; Zusammenfassung in [90]) für die verschiedensten Ion/Target-Kombinationen angegebenen γ-Werte. Der Grund dafür ist die außerordentlich starke Abhängigkeit des SE-Faktors von Adsorptionsschichten*. Wie man der Fig. 8 entnimmt, beträgt der Unterschied der γ-Werte für reine und unausgeheizte Mo-Oberflächen eine Zehnerpotenz. Je nach Güte des Ausheizens erhält man einen Verlauf $\gamma(E_0)$, der irgendwie zwischen den beiden Grenzkurven a' und f' der Fig. 8 liegt. Nach der eingangs angeführten Vorstellung über die SE-Emission im mittleren Energiebereich ist die Abhängigkeit des SE-Faktors vom Entgasungszustand verständlich, denn die Streuung an Metalloberflächen mit darüberliegenden Adsorptionsschichten ist, wie die entsprechenden Reflexionsfaktormessungen gezeigt haben (vgl. Fig. 2), völlig anders als an reinen Metalloberflächen. Von der Streuung, d.h. von der Energieverteilung der Ionen im Metall (bzw. in der Adsorptionsschicht) soll aber nach Gl. (3) der SE-Faktor abhängig sein. Hinzu kommt, daß die Austrittsbedingungen für die Elektronen aus einem Metall und einer Adsorptionsschicht natürlich verschieden sind. Den engen Zusammenhang zwischen dem Reflexionsfaktor ϱ und dem SE-Faktor γ erkennt man auch aus einem Vergleich der Fig. 5 und 9: der wesentliche Anstieg von γ („Schwellenwert") setzt bei den Alkaliionen etwa dort ein, wo ϱ konstant wird; das ist der Energiebereich, in dem nach Teil A die Gitterstöße genähert als Stöße zwischen freien starrelastischen Kugeln betrachtet werden können.

Über einen Einfluß der Elektronenstruktur auf γ erhält man wieder auf Grund der Isotopieeffektmessungen einige Informationen. Trägt

* Ein ins einzelne gehender Vergleich der Literaturdaten mit den hier für reine Mo-Oberflächen angegebenen γ-Werten ist ohne eine genauere Kenntnis der Art der jeweiligen Adsorptionsschichten kaum möglich und wird daher hier nicht gebracht.

[88] Siehe Fußnote 15 auf S. 162.

[89] Siehe Fußnote 82 auf S. 180.

[90] Siehe Fußnote 16 auf S. 162.

man (vgl. die entsprechende Darstellung der ϱ-Werte in Fig. 6) für eine bestimmte Energie die γ-Werte der verschiedenen Alkaliionen sowie die Isotopieeffekte mit der Massenzahl als Abszisse auf, so findet man, daß sich die Absolutwerte nicht durch eine physikalisch sinnvolle Kurve verbinden lassen, deren Neigung mit den gemessenen Isotopieeffekten übereinstimmt. Dies bedeutet: es liegt ein wesentlicher Einfluß der Elektronenstruktur vor. Über diesen Hülleneinfluß lassen sich allerdings keine genaueren Aussagen machen, da es natürlich nicht möglich ist, auf Grund dreier gemessener Isotopieeffekte die Kurve $\gamma(m)$ eindeutig festzulegen. Nur der Gang des Hülleneinflusses läßt sich einem Vergleich der Absolutwerte und Isotopieeffekte entnehmen. Ein solcher Vergleich ergibt, daß der SE-Faktor mit kleiner werdender Ionisierungsarbeit der Alkalien vom Li bis Cs zunehmend vergrößert wird*, ein Ergebnis, das für einen Ionisationsprozeß erwartet werden kann[16]. Von Ploch[91] wurde bei den Alkaliionen für unausgeheizte Targets ebenfalls ein Hülleneinfluß mit diesem Gang gefunden.

Auch die gemessenen Energieverteilungen der SE (Fig. 11a—e) sind in ihrer allgemeinen Form mit einem ausgeprägten Maximum um 0 eV für einen Ionisationsprozeß charakteristisch[92, 93, 94], so daß zusammenfassend gesagt werden darf: Die vorliegenden Resultate unserer Messungen der kinetischen SE-Emission im mittleren Energiebereich lassen sich in großen Zügen qualitativ verstehen, wenn man eine SE-Erzeugung durch ionisierende Vielfachstöße zugrunde legt.

Im Zusammenhang mit dieser experimentellen Untersuchung wurde durch v. Roos[95] die kinetische SE-Emission durch Gitterstoß als Ionisationsprozeß theoretisch behandelt. Ein quantitativer Vergleich mit unseren Meßergebnissen bringt befriedigende Übereinstimmung und wird dort gegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und deren freundliche Förderung sowie für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln danke ich meinem verehrten Lehrer Herrn Professor W. Walcher. Besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle auch Herrn v. Roos sagen für zahlreiche klärende Diskussionen.

* Der Gang von γ mit der Ionisierungsarbeit ist bei der hier behandelten kinetischen SE-Emission somit gerade umgekehrt wie bei der Potentialemission von Elektronen, die mit wachsender Ionisierungsarbeit (Neutralisationsenergie) ansteigt[17–21].

[91] Siehe Fußnote 15 auf S. 162.

[92] Siehe Fußnote 16 auf S. 162.

[93] Siehe Fußnote 87 auf S. 181.

[94] Bates, D.R., u. G. Griffing: Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 961 (1953).

[95] Roos, O. v.: Z. Physik **147**, 184 (1957).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 184—209 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a.d. Lahn

Theorie der Reflexion positiver Ionen an Metalloberflächen *

Von

Oldwig v. Roos

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1956)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Theorie der Reflexion von Ionen an Metalloberflächen entwickelt. Die der Theorie zugrunde liegende Vorstellung einer *Ionendiffusion* der in das Metallgitter eindringenden Teilchen erlaubt es, den Anteil der rückgestreuten („reflektierten") Ionen mit Hilfe einer Boltzmann-Gleichung zu berechnen und hat das folgende Resultat:

1. Der Reflexionskoeffizient (ϱ = Strom der austretenden Ionen dividiert durch den Strom der eintretenden Ionen) ist in erster Näherung unabhängig von der Energie E_0 der Primärteilchen und zeigt in zweiter Näherung einen schwachen Abfall zu höheren Energien hin [s. Gl. (32), S. 196].

2. Die Energiespektren der reflektierten Ionen haben einen charakteristischen Gang mit der Ionenmasse: Oberhalb einer bestimmten Energie (Grenzenergie) macht sich ein starkes Absinken, unterhalb davon eine merkliche Konstanz von $d\varrho/dE$ bemerkbar (s. Fig. 3—5, S. 198, 199). Diese Grenzenergie hängt in bestimmter Weise von der Ionenmasse ab und verschiebt sich mit steigender Ionenmasse zu kleineren Energien hin. Die Theorie befindet sich in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment[1].

1. Einleitung

Die Reflexion positiver Ionen an Metalloberflächen ist theoretisch noch nicht behandelt worden. In der vorliegenden Arbeit soll daher der Versuch gemacht werden, die experimentellen Befunde, soweit sie sich auf *reine* Oberflächen beziehen, an Hand eines einfachen Modells zu deuten.

Der diesem Modell zugrunde liegende Mechanismus ist der folgende: Die auf die Metalloberfläche treffenden schnellen ($E_0 = 1$ bis 10 keV) Ionen dringen in das Metall ein und verlieren ihre Energie durch Stoß in Einzelprozessen; gleichzeitig findet bei jedem Stoß eine Richtungsänderung statt. Ein Teil der Ionen wird das Metall nach einer gewissen Anzahl von Stößen wieder verlassen und wird als „Reflexionsstrom" gemessen.

Um den reflektierten Ionenstrom auf Grund dieser Modellvorstellung zu berechnen, definieren wir eine Verteilungsfunktion $N(\mathfrak{r}, \mathfrak{v})$ ($\mathfrak{r}$ räumliche

* Auszug Diss. des Verfassers.

[1] Brunnee, C.: Diss. Marburg 1956.

Koordinate im Innern des Metalls, $\mathfrak{v}$ Geschwindigkeit des eingedrungenen Ions), welche die Zahl der Ionen im Metall (wir wollen sie kurz als „Fremdionen" bezeichnen, im Gegensatz zu den „Gitterionen" des Metallgitters) pro Volumenelement und pro Geschwindigkeitsintervall angibt. Ist $Q_S = Q_S(\mathfrak{v})$ der Wirkungsquerschnitt (WQ) der oben erwähnten Einzelprozesse bekannt, so können wir zur Berechnung der Verteilungsfunktion die BOLTZMANN-Gleichung, die ja nichts anderes als die Teilchenerhaltung ausdrückt, heranziehen[2]:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dN}{dt}(\mathfrak{r}, \mathfrak{v}, t) = &- n\, Q_S(\mathfrak{v}) \cdot \mathfrak{v} \cdot N(\mathfrak{r}, \mathfrak{v}, t) + \\ &+ n \int d\mathfrak{v}'\, f(\mathfrak{v}', \mathfrak{v})\, \mathfrak{v}'\, Q_S(\mathfrak{v}')\, N(\mathfrak{r}, \mathfrak{v}', t)\,.\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Mit n als Anzahl der Streuzentren pro Volumeneinheit bedeutet der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (1) die Zahl der das Phasenraumelement $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{v}$ pro sec verlassenden Teilchen, der zweite Term die Zahl der in das Phasenraumelement $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{v}$ hineingestreuten Teilchen. $f(\mathfrak{v}, \mathfrak{v}')$ ist die Wahrscheinlichkeit für die Änderung des Geschwindigkeitsvektors von $\mathfrak{v}'$ nach $\mathfrak{v}$ bei einer Streuung.

Wir haben zur Lösung unserer Aufgabe zunächst die stationäre BOLTZMANN-Gleichung zu lösen mit der Randbedingung, daß an der Metalloberfläche der aus der Verteilung N zu integrierende einwärts gerichtete Ionenstrom gleich dem auftreffenden Ionenstrom ist [vgl. Gl. (12), S. 190]. Aus der so erhaltenen Verteilungsfunktion N können wir dann die Zahl der die Metalloberfläche verlassenden Fremdionen berechnen.

In Ziff. 2 werden wir uns mit dem WQ Q_S für die Wechselwirkung zwischen Fremdionen und Gitter befassen, und in Ziff. 3 Näherungslösungen der BOLTZMANN-Gleichung bei der durch das Experiment vorgegebenen Randbedingung angeben. Damit können wir in Ziff. 4 das Energiespektrum der reflektierten Ionen sowie den totalen Reflexionskoeffizienten (Zahl der pro ankommendes Ion reflektierten Ionen) berechnen, und die Theorie mit dem Experiment vergleichen. Dabei beschränken wir uns auf das System „Alkali-Ion als Geschoßteilchen-Molybdän als Target" weil nur hierfür einwandfreie Messungen der aus unserer Theorie folgenden Größen an reinen Oberflächen vorliegen[3], und störende Einflüsse von spezifischen Oberflächeneffekten, wie AUGER-Effekt und die Potentialemission[4], wegen der kleinen Ionisierungsarbeit der Alkalien sicher eine untergeordnete Rolle spielen. In Ziff. 5 endlich werden wir einige Folgerungen aus der Theorie ziehen, welche die Kathodenzerstäubung und Elektronenemission betreffen.

[2] MARSHAK, R.E.: Rev. Mod. Phys. **19**, 185 (1947).
[3] Siehe Fußnote 1 auf S. 184.
[4] HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **96**, 325 (1954).

2. Die Wirkungsquerschnitte für die Wechselwirkung zwischen Fremdionen und Gitter

Die Bewegung eines Fremdions im Metallgitter wird durch eine Reihe von Wechselwirkungen bestimmt, deren wesentlichste a) die Gitterstöße (Anregung von Wärmeschwingungen, Gitterdeformationen, Zerstäubung usw.) und b) Ionisations- und Anregungsstreuung (im folgenden kurz als Ionisationsstreuung bezeichnet) sind.

a) Für die *Gitterstöße* legen wir als Wechselwirkung das Potential:

$$V(r_{12}) = \frac{A}{r_{12}} e^{-\frac{r_{12}}{r_0}} \tag{2}$$

zugrunde[5]. Dabei sind r_{12} der Abstand des Fremdions von einem willkürlich herausgegriffenen Gitterion, A ein Faktor, der die „effektive Ladung" enthält, und r_0 der „Abschirmradius", A und r_0 stellen durch Angleich an das Experiment zu bestimmende Parameter dar. (Wir werden allerdings sehen, daß der Reflexionskoeffizient unter bestimmten — gut erfüllten — Voraussetzungen unabhängig von A und r_0 ist.)

Die Energie der Fremdionen ist im allgemeinen — d.h. bis auf diejenigen, welche stark abgebremst sind — groß gegen die Bindungsenergie der Gitterionen[6]. Trotzdem wird bei Stößen mit genügend kleinem Ablenkwinkel die auf das Gitterion übertragene Energie von der Größenordnung der Bindungsenergie der Gitterionen oder kleiner als diese sein, und so erscheint es fraglich, ob man den elastischen Stoß zwischen Fremdion und Gitterion als Stoß zwischen freien Teilchen behandeln kann. Bedenkt man aber, daß der uns allein interessierende mittlere Energieverlust der stoßenden Teilchen auch bei Streuung unter kleinen Winkeln derselbe ist, ob man gebundene oder freie Teilchen betrachtet[7], so erkennt man, daß auch in unserem Fall die Stoßpartner als frei angenommen werden können und damit das Problem unter Zugrundelegung des Potentials (2) in BORNscher Näherung beschrieben werden kann. Diese Voraussetzungen gelten allerdings nicht mehr, wenn die kinetische Energie der Fremdionen die Größenordnung der Bindungsenergie der Gitterionen erreicht. Wir haben trotzdem in den folgenden Rechnungen — wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten, welche die Berücksichtigung der Bindung bringt — auf kleine Energien extrapoliert; wir werden später zeigen, daß der dabei gemachte Fehler in erträglichen Grenzen bleibt.

---

[5] Der Ansatz (2) wird nahegelegt durch die Tatsache, daß eine Hüllendurchdringung allgemein eine exponentielle Abstoßung zur Folge hat. Siehe z.B. BRÜCK, H.: Z. Physik **51**, 708 (1928).

[6] Die Bindungsenergie beträgt bei Mo größenordnungsmäßig 30 eV. Siehe WEHNER, G.K.: Phys. Rev. **93**, 633 (1954).

[7] AMALDI, E.: Phys. Z. **38**, 692 (1937).

Zur Berechnung des WQ für den Gitterstoß braucht man die Kenntnis der Amplitude der Wellenfunktion $f(\vartheta)$ (ϑ = Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem SPS), die sich bei Zugrundelegung des Potentials (2), in Bornscher Näherung leicht zu:

$$f(\vartheta) = -A\left(\frac{1}{r_0^2} + |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|^2\right)^{-1} \tag{3a}$$

ergibt. Hier ist k' der Impuls (Wellenvektor) *vor*, k der Impuls *nach* dem Stoß im SPS.

Übrigens sind die Resultate unserer Rechnungen weitgehend unempfindlich gegen eine spezielle Wahl des Potentials (2), etwa in der Form: $\sum A_n r^n \cdot e^{-\frac{r}{r_0}}$.

Entscheidend für den Mechanismus der Reflexion ist eben die durch die wechselseitige Hüllendurchdringung hervorgerufene exponentielle Abstoßung, die in dem Glied $e^{-\frac{r}{r_0}}$ ihren Ausdruck findet.

Aus (3a) folgt jetzt im Laborsystem für den differentiellen WQ des Gitterstoßes die Beziehung:

$$dQ_S = \frac{8\pi}{\mu}\left(\frac{AM}{\hbar^2}\right)^2 \frac{-K'\,dK'}{K'^2(K'^2 - K^2 + (\mu r_0^2)^{-1})^2}, \tag{3b}$$

woraus man für den totalen WQ den Ausdruck:

$$Q_S = 4\pi r_0^2\left(\frac{AM}{\hbar^2}\right)^2 \cdot \left\{K'^2 + \left(\frac{1+\mu}{2\mu r_0}\right)^2\right\}^{-1} \tag{4}$$

findet. Hierin bedeuten: $\mu = \frac{M_1}{M}$ das Verhältnis der Masse M_1 des Gitterions zu der Masse M des Fremdions, $K' = \frac{Mv'}{\hbar}$ den Betrag des Wellenvektors des Fremdions *vor*, $K = \frac{Mv}{\hbar}$ entsprechend den Betrag des Wellenvektors *nach* dem Stoß. Weiter gilt für den im Laborsystem gemessenen Ablenkwinkel Θ zwischen Anfangs- und Endrichtung der Geschwindigkeit des Fremdions die aus Energie- und Impulssatz folgende Beziehung:

$$\cos\Theta = \frac{1-\mu}{2}\frac{K'}{K} + \frac{1+\mu}{2}\frac{K}{K'}. \tag{5}$$

b) Die *Ionisationsstreuung* kann bei Berechnung der Verteilungsfunktion gegenüber den Gitterstößen vernachlässigt werden*, wie ein Vergleich der mittleren Stoßzahlen für diese beiden Prozesse zeigt. Nach noch nicht veröffentlichten Rechnungen des Verfassers kann man für die Auslösung der Sekundärelektronen aus dem Metall die Ionisationsstreuung verantwortlich machen. Dabei zeigt es sich, daß der Erzeugungs-

* Es ist also hier gerade umgekehrt, wie bei der Bremsung sehr schneller Teilchen in Materie. Wir betrachten eben den jeden Bremsprozeß beendenden Diffusionsvorgang.

prozeß genähert isotrop (in bezug auf die Elektronen) und der Abstand von der Metalloberfläche nicht größer als eine Elektronenweglänge (etwa 5 Å nach WOLF[8]) ist. Würde unter diesen Voraussetzungen jedes ankommende Ion im Innern des Metalles *ein* „schnelles" (d.h. zum Austritt aus dem Metall befähigtes) Elektron erzeugen, oder anders ausgedrückt, wäre die mittlere Zahl ionisierender Stöße für ein Ion $n_i = 1$, so ergäbe sich für den Sekundäremissionsfaktor γ aus einer Betrachtung, wie sie analog von HAGSTRUM[9] angestellt wurde, der Wert 0,2. Das Experiment hingegen liefert für den SE-Faktor Li^+ auf Mo: $\gamma_{Li} = 0{,}1$ und für Rb^+ auf Mo: $\gamma_{Rb} = 0{,}01$. Daraus folgt für die mittlere Stoßzahl der Ionisation beim Li^+ $n_i \approx 0{,}5$ und beim Rb^+ $n_i \approx 0{,}05$.

Vergleicht man diese Werte mit der mittleren Stoßzahl des Gitterstoßes n_s (das ist die Zahl der Stöße, bis das Fremdion die Bindungsenergie der Gitterionen angenommen hat), die sich auf Grund des Ansatzes (4) in der, wie wir später sehen werden, guten Näherung $\frac{Mv}{\hbar} \ll \frac{1}{r_0}$ (große Abschirmung) ergibt, nämlich $n_s \approx 26$ (beim Li) und $n_s \approx 4{,}4$ (beim Rb), so sieht man, daß in beiden Fällen $n_s \approx 70 \cdot n_i$ ist. Die Ionisationsstreuung (und ebenso die Anregungsstreuung, die etwa von der gleichen Größenordnung ist) kann also gegenüber dem Gitterstoß vernachlässigt werden.

3. Näherungslösungen der BOLTZMANN-Gleichung

Ein Strom positiver Ionen treffe, von $z < 0$ kommend, senkrecht auf eine bei $z = 0$ befindliche Metalloberfläche. Das Metall soll den Halbraum $z > 0$ ausfüllen.

Für die den Diffusionsprozeß im Metall charakterisierende Verteilungsfunktion N^* genügt es also, drei Variable anzunehmen: z, den Abstand von der Oberfläche, $K = \frac{Mv}{\hbar}$, die „Geschwindigkeit" des Fremdions in cm^{-1}, und endlich ϑ, den Winkel, den der Geschwindigkeitsvektor mit der Normalen zur Metalloberfläche (z-Richtung) bildet.

Die BOLTZMANN-Gleichung (1), S. 185 geht dann im stationären Fall mit (3b) und (4), S. 187 in die folgende Gleichung über:

$$\left.\begin{aligned} K\cos\vartheta \frac{\partial}{\partial z} N(z,K,\vartheta) = &- n\, Q_S(K)\, K N(z,K,\vartheta) + \\ &+ n \int d\Omega'\, dK'\, f(K,K';\vartheta,\vartheta')\, Q_S(K')\, K' N(z,K',\vartheta'). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

* Man beachte im folgenden, daß wir die Verteilungsfunktion N, um Rechenaufwand zu sparen, durch $\int N\, dK'\, d\Omega\, dz$ gleich Zahl aller Teilchen (dimensionslos) definiert haben. (Üblicherweise ist sonst $\int N\, K'^2\, dK'\, d\Omega\, dz$ gleich der Anzahl der Teilchen.)

[8] WOLF, P.A.: Phys. Rev. **95**, 56 (1954).

[9] Siehe Fußnote 4 auf S. 185.

Für $f(K, K', \vartheta, \vartheta')$ kann man den die Nebenbedingung (5) berücksichtigenden, auf 1 normierten, Ausdruck

$$f = \begin{cases} \dfrac{dQ_S(K,K')}{dK'\,Q_S(K')}\,\delta\left(\cos\Theta - \dfrac{1-\mu}{2}\dfrac{K'}{K} - \dfrac{1+\mu}{2}\dfrac{K}{K'}\right) & \text{für } K' > K > \dfrac{|1-\mu|}{1+\mu}K' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{7}$$

einsetzen. Dabei bedeutet in (6) und (7) K' wieder die Geschwindigkeit des Fremdions vor dem Stoß.

Der übliche Lösungsweg[10, 11] besteht in der Entwicklung von N nach Kugelfunktionen:

$$N(z, K, \vartheta) = N_0(z, K) + N_1(z, K)\,P_1(\cos\vartheta) + \cdots. \tag{8}$$

Entwickelt man gleichzeitig die in (7) auftretende δ-Funktion ebenfalls nach Kugelfunktionen, trägt (7) und (8) in (6) ein, multipliziert endlich mit $P_n(\cos\vartheta)$ und integriert über ϑ und ϑ', so erhält man das folgende System simultaner Integrodifferentialgleichungen für die einzelnen „Momente" $N_n(z, K)$ der Entwicklung (8):

$$\left.\begin{aligned} \frac{n+1}{2n+3}\frac{\partial N_{n+1}}{\partial z} + \frac{n}{2n-1}\frac{\partial N_{n-1}}{\partial z} &= -4\pi r_0^2\, n \left(\frac{AM}{\hbar^2}\right)^2 \frac{N_n}{K^2 + \left(\frac{1+\mu}{2\mu r_0}\right)^2} - \\ - \frac{8\pi n}{\mu}\left(\frac{AM}{\hbar^2}\right)^2 \int_{K_0}^{K} \frac{dK'}{K'}\,\tilde{f}\,\frac{N_n(z,K')\,P_n\left(\frac{1-\mu}{2}\frac{K'}{K} + \frac{1+\mu}{2}\frac{K}{K'}\right)}{(K^{-2} - K^2 + (\mu r_0^2)^{-1})^2}&. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Hier ist:

$$\tilde{f} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \dfrac{|1-\mu|}{1+\mu}K' \leq K \leq K' \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{9a}$$

Die Berechnung der einzelnen Momente N_n gelingt unter der — wie wir sehen werden durch das Experiment gerechtfertigten — Annahme $K < \frac{1}{r_0}$ durch Entwickeln der Nenner auf der rechten Seite von (9):

$$\left(K^2 + \left(\frac{1+\mu}{2\mu r_0}\right)^2\right)^{-1} = \left(\frac{2\mu r_0}{1+\mu}\right)^2 \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left(i\frac{2\mu r_0 K}{1+\mu}\right)^{2\alpha} \tag{10a}$$

und

$$(K'^2 - K^2 + (\mu r_0^2)^{-1})^{-2} = \mu^2 r_0^4 \sum_{\beta=0}^{\infty} \binom{-2}{\beta} (\mu r_0^2 (K'^2 - K^2))^{\beta}. \tag{10b}$$

Tragen wir die Entwicklung (10a) und (10b) in (9) ein, brechen nach dem ersten Glied ab und berücksichtigen endlich nur die ersten beiden

[10] Siehe Fußnote 2 auf S. 185.
[11] Siehe Fußnote 8 auf S. 188.

Momente N_0 und N_1, so erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\lambda_S}{3}\frac{\partial N_1}{\partial z} &= N_0 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\int_{K_0}^{K}\frac{dK'}{K'}\cdot\tilde{f}\cdot N(z,K') \\ -\lambda_S\frac{\partial N_0}{\partial z} &= N_1 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\int_{K_0}^{K}\frac{dK'}{K'}\tilde{f}\left(\frac{1-\mu}{2}\frac{K'}{K}+\frac{1+\mu}{2}\frac{K}{K'}\right)N_1(z,K'). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

$\lambda_S = \frac{1}{n Q_S}$ ist die mittlere freie Weglänge der Fremdionen für Gitterstoß, mit $Q_S = \frac{16\pi\mu^2}{(1+\mu)^2}\gamma_0^4\left(\frac{AM}{\hbar^2}\right)^2$.

Diese beiden Gleichungen haben wir zu lösen und dabei folgende Randbedingungen einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{z=\infty} N_0(z,K) = N_1(z,K) = 0 \\ &\lim_{z=0} 2\pi\int_0^{\pi/2}\left(N_0(z,K)+N_1(z,K)\cos\vartheta\right)K\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta \\ &\qquad = \Re K_0\,\delta(K-K_0). \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Die Lösung der Gl. (11) und (12) nennen wir P_1-Approximation. Bei Berücksichtigung von N_2 folgt nach der gleichen Methode:

$$N(z,K,\vartheta) = N_0(z,K) + N_1(z,K)\cos\vartheta + N_2(z,K)\tfrac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1) \quad (13)$$

und

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\lambda_S}{3}\frac{\partial N}{\partial z} &= N_0 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\int_{K_0}^{K}\frac{dK'}{K'}\tilde{f}N_0(z,K') - \\ -\lambda_S\frac{\partial N_0}{\partial Z} - \frac{2}{5}\lambda_S\frac{\partial N_2}{\partial z} &= N_1 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\int_{K_0}^{K}\frac{dK'}{K'}\tilde{f}F(K,K')N_1(z,K') - \\ -\frac{2}{3}\lambda_S\frac{\partial N_1}{\partial z} &= N_2 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\int_{K_0}^{K}\frac{dK'}{K'}\tilde{f}\left\{\frac{3}{2}F(K,K')^2 - \frac{1}{2}\right\}N_2(z,K') \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

mit

$$F(K,K') = \frac{1-\mu}{2}\frac{K'}{K} + \frac{1+\mu}{2}\frac{K}{K'}. \quad (15)$$

Die Randbedingungen lauten entsprechend:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{z=\infty} N_0 = N_1 = N_2 = 0 \\ &\lim_{z=0} 2\pi\int_0^{\pi/2}\left(N_0 + N_1\cos\vartheta + N_2\tfrac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1)\right)K\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta \\ &\qquad = \Re K_0\,\delta(K-K_0). \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Die Gl. (11) sowohl wie (14) vereinfachen sich, wenn $\mu \approx 1$ ist. Der Gültigkeitsbereich von $\tilde{f}=1$ überdeckt dann praktisch den ganzen Variabilitätsbereich von K.

Allgemein gilt:

$$\int_{K_0}^{K} dK' \tilde{f} \ldots = \int_{\frac{1+\mu}{|1-\mu|}K}^{K} dK' \ldots . \tag{17}$$

Für $\mu \neq 1$ gibt die variable untere Grenze der Integrale eine zusätzliche Komplikation. Nun ist aber $N(z, K)=0$ für $K > K_0$. Sobald also K im Intervall $\frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0 \leq K \leq K_0$ liegt, gelten die Gl. (11) bzw. (14) mit $\tilde{f}=1$. Das heißt aber, die Lösungen von (11) und (14) haben für $\mu \neq 1$ die gleiche analytische Struktur wie für den Fall $\mu=1$, wenn nur K im Intervall $\frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0 \leq K \leq K_0$ liegt. Für dieses Intervall ist die Bezeichnung erstes Stoßintervall (first collision-interval) gebräuchlich[12].

Das sich anschließende zweite Stoßintervall ist dann offenbar das Intervall: $\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 K_0 \leq K \leq \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0$ usf. Im ersten Stoßintervall gelten, wie schon gesagt, die Gln. (11) mit $\tilde{f}=1$. Bezeichnen wir ihre Lösungen mit $N_0^{(1)}$ und $N_0^{(1)}$, so kann man für das zweite Stoßintervall die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
-\frac{\lambda_S}{3}\frac{\partial N_1^{(2)}}{\partial z} &= N_0^{(2)} + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu} \int_{\frac{|1-\mu|}{1+\mu}K_0}^{K} \frac{dK'}{K'} N_0^{(2)'} + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu} \int_{\frac{1+\mu}{|1-\mu|}K}^{\frac{|1-\mu|}{1+\mu}K_0} \frac{dK'}{K'} N_0^{(1)'} \\
-\lambda_S \frac{\partial N_0^{(2)}}{\partial z} &= N_1^{(2)} + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu} \cdot \int_{\frac{|1-\mu|}{1+\mu}K_0}^{K} \frac{dK'}{K'} N_1^{(2)'} \cdot F(K, K') + \\
&\quad + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu} \int_{\frac{1+\mu}{|1-\mu|}K}^{\frac{|1-\mu|}{1+\mu}K_0} \frac{dK'}{K'} F(K, K') N_1^{(1)'}
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

ansetzen. Dasselbe gilt sinngemäß auch für die Gln. (14). Es ist zu beachten, daß die Randbedingung für $z=0$ jetzt:

$$\lim_{z=0} 2\pi \int_0^{\pi/2} (N_1^{(2)} + N_1^{(2)} \cos\vartheta) \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = 0 \tag{18a}$$

lautet, weil im zweiten Stoßintervall kein einfallender Ionenstrom vorhanden ist.

[12] Siehe Fußnote 2 auf S. 185.

Bei Kenntnis von $N_0^{(1)}$ und $N_1^{(1)}$ kann man also die Gln. (18) nach denselben Methoden lösen, wie die Gln. (11) (s. Anhang I).

Im Prinzip gewinnt man so, von Stoßintervall zu Stoßintervall fortschreitend, eine Lösung. Doch ist das Verfahren für große μ sehr mühsam, da die Stoßintervalle mit kleiner werdenden μ auch abnehmen. So braucht man z. B. für Li^+ auf Mo ($\mu = 16$) 18 Stoßintervalle, um bei einer Primärenergie von 2 keV die Verteilungsfunktion bis herunter zu 20 eV zu berechnen.

Tabelle 1

Ion	$\mu = \frac{M_1}{M_0}$	$\frlvert\frac{1-\mu}{1+\mu}\frrvert$
^6Li	16,0	0,881
^7Li	13,7	0,864
^{23}Na	4,17	0,614
^{39}K	2,46	0,422
^{41}K	2,34	0,381
^{85}Rb	1,13	0,045
^{87}Rb	1,10	0,045
^{133}Cs	0,72	0,170

In Tabelle 1 haben wir das System „Alkali-ion-Molybdän" die Werte μ und $\frac{|1-\mu|}{1+\mu}$ eingetragen $\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 \cdot E_0$ ist die untere Grenze des ersten Stoßintervalles.

Man erkennt, daß man bei Rb Cs mit *einem* Stoßintervall, bei K mit *zwei* Stoßintervallen auskommt, um bei einer Primärenergie von 2 keV die Verteilungsfunktion N bis 50 eV (Größenordnung der Bindungsenergie der Gitterionen) herunter berechnen zu können. In Anhang I ist der Lösungsweg für die Gln. (11) und (14) skizziert. Das Resultat ist das folgende:

In der P_1-Näherung [Lösung der Gln. (11) mit (12) ergeben sich]:

$$\left.\begin{aligned} N_0(z,K) &= \frac{\mathfrak{N}}{2\pi^2 i K_0} \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \left(\frac{K_0}{K}\right)^a \frac{\xi(a)}{2+\zeta(a)}\, e^{-\gamma(a)\frac{z}{\lambda_S}}\, da \\ N_1(z,K) &= \frac{\mathfrak{N}}{2\pi^2 i K_0} \int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \left(\frac{K_0}{K}\right)^a \frac{3}{2+\zeta(a)}\, e^{-\gamma(a)\frac{z}{\lambda_S}}\, da. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

In der P_2-Näherung [Lösung der Gln. (14) mit (16)] erhält man:

$$\left.\begin{aligned} N_0(z,K) &= \frac{\mathfrak{N}}{2\pi^2 i K_0} \int \left(\frac{K_0}{K}\right)^a \frac{\bar{\bar{A}}\, e^{-\delta(a)\frac{z}{\lambda_S}}\, da}{\bar{\bar{A}} + \frac{1}{2}A + 2\sqrt{\frac{A\bar{\bar{A}}}{\bar{A}}\left(\frac{4}{15}A + \frac{1}{3}\bar{\bar{A}}\right)}} \\ N_1(z,K) &= \frac{\mathfrak{N}}{2\pi^2 i K_0} \int \left(\frac{K_0}{K}\right)^a \frac{3\sqrt{A\bar{\bar{A}}\bar{A}^{-1}\left(\frac{4}{15}A + \frac{1}{3}\bar{\bar{A}}\right)}\, e^{-\delta(a)\frac{z}{\lambda_S}}\, da}{\bar{\bar{A}} + \frac{1}{2}A + 2\sqrt{\frac{A\bar{\bar{A}}}{\bar{A}}\left(\frac{4}{15}A + \frac{1}{3}\bar{\bar{A}}\right)}} \\ N_2(z,K) &= \frac{\mathfrak{N}}{2\pi^2 i K_0} \int \left(\frac{K_0}{K}\right)^a \frac{2A\, e^{-\delta(a)\frac{z}{\lambda_S}}\, da}{\bar{\bar{A}} + \frac{1}{2}A + 2\sqrt{\frac{A\bar{\bar{A}}}{\bar{A}}\left(\frac{4}{15}A + \frac{1}{3}\bar{\bar{A}}\right)}}. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Hier sind A, $\bar{A}$, $\bar{\bar{A}}$, ζ, γ und δ im Anhang I definierte algebraische Funktionen von a und μ. Die Gln. (11) und (14) lassen sich für leichte Teilchen, also für große μ, unter Umgehung der Stoßintervallmethode nach einem Verfahren berechnen, das auf der Tatsache beruht, daß das Integrationsintervall in diesem Falle klein ist. Man kann dann nach dem Mittelwertsatz:

$$\int\limits_{\frac{1+\mu}{|1-\mu|}K}^{K} dK'\, N(K') = -\frac{2}{\mu-1} K \cdot N\left(K + \frac{2h}{\mu-1} K\right) \tag{21}$$

setzen, mit $0 < h < 1$. Eine gute Näherung ist $h = 0{,}5$. Entwickelt man nun:

$$N\left(K + \frac{1}{\mu-1} K\right) = N(K) + \frac{K}{\mu-1} \frac{\partial N}{\partial K} + \cdots, \tag{22}$$

so erhält man aus den Gln. (11), (14) mit (21) und (22), je nachdem, wann man die Entwicklung (22) abbricht, ein Differentialgleichungssystem entsprechend hoher Ordnung.

Zu bemerken ist, daß das so entstandene Gleichungssystem in der Umgebung der „Quelle", d. h. in der Nähe von K_0 nicht mehr gelten kann, da die in (22) gemachte Voraussetzung der langsamen Veränderlichkeit von N wegen der δ-funktionsartigen Singularität der Randbedingung nicht mehr erfüllt ist. Aber gerade in der Umgebung von K_0 gilt ja nach wie vor die Lösung für das erste Stoßintervall. Man kann also so vorgehen, daß man die Lösungen von (11) oder (14) außerhalb des ersten Stoßintervalles unter den Voraussetzungen (21), (22) bestimmt und dann an die Lösungen des ersten Stoßintervalles angleicht.

Aus den Gln. (11) folgt nach dieser Methode zunächst:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\lambda_S}{3} \frac{\partial N_1}{\partial z} &= N_0 - \frac{(1+\mu)^2}{\mu^2} N_0\left(z, K + \frac{1}{\mu-1} K\right) \\ -\lambda_S \frac{\partial N_0}{\partial z} &= N_1 + \frac{(1+\mu)^2}{\mu^2} N_1\left(z, K + \frac{1}{\mu-1} K\right). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Für den hier diskutierten Fall großer μ, speziell für Li kann man $N_1 \ll N_0$ annehmen und daher:

$$\left.\begin{aligned} N_0\left(z, K + \frac{1}{\mu-1} K\right) &= N_0(z, K) + \frac{1}{\mu-1} K \frac{\partial N_0}{\partial K} \\ N_1\left(z, K + \frac{1}{\mu-1} K\right) &= N_1(z, K) \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

setzen; dann erhalten wir die sog. „age-approximation":

$$\frac{\partial^2 N_0}{\partial z^2} = \frac{\partial N_0}{\partial \tau} + \frac{3}{\lambda_S^2}\left(1 - \frac{(1+\mu)^2}{\mu^2}\right)\left(1 + \frac{(1+\mu)^2}{\mu^3}\right) N_0$$

mit dem „age“:

$$\tau = -\frac{\lambda_S^2}{3}\frac{\mu^2}{(1+\mu)^2}\frac{\mu-1}{1+\frac{(1+\mu)^2}{3\mu^3}}\int_K^{\infty}\frac{dK'}{K'}.$$

In Anhang II werden wir den Lösungsweg für das System (23), (24) skizzieren; wir haben die Gln. (23), (24) nur für Li in unseren numerischen Rechnungen zugrunde gelegt.

Für mittelschwere Teilchen (Na auf Mo) muß man in der „age“-Näherung das zweite Moment N_2 noch berücksichtigen. Hier sind die Stoßintervalle nämlich nicht mehr so klein wie beim Li, die Anisotropie der Verteilungsfunktion wird infolgedessen ausgeprägter sein.

Für den Fall des Na haben wir daher folgende Gleichungen zugrunde gelegt:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{2}{3}\frac{\partial N_1}{\partial z} &= \frac{0{,}8}{\lambda_S}N_2 \\ -\frac{\partial N_0}{\partial z} - \frac{2}{5}\frac{\partial N_2}{\partial z} &= \frac{1}{\lambda_S}N_1 \\ -\frac{1}{3}\frac{\partial N_1}{\partial z} &= -\frac{0{,}57}{\lambda_S}N_0 - \frac{0{,}49}{\lambda_S}K\frac{\partial N_0}{\partial K}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Man erhält sie aus (14) mit (21) und dem Wert von μ aus der Tabelle 1, S. 192, wenn man noch:

$$\begin{aligned} N_0\left(z, K+\frac{1}{\mu-1}K\right) &= N_0(z,K) + \frac{1}{\mu-1}K\frac{\partial N_0}{\partial K}, \\ N_1\left(z, K+\frac{1}{\mu-1}K\right) &= N_1(z,K), \\ N_2\left(z, K+\frac{1}{\mu-1}K\right) &= N_2(z,K) \end{aligned}$$

setzt. Das Gleichungssystem (25) ist ebenfalls in Anhang II behandelt worden.

4. Die reflektierten Ionen

Die Stromdichte der aus dem Metall im Geschwindigkeitsintervall zwischen K und $K+dK$ austretenden Ionen berechnet sich zu:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{dK} = 2\pi\int_{\pi/2}^{\pi}\cos\vartheta\, N(0,K,\vartheta)\, K\cdot\sin\vartheta\, d\vartheta. \tag{26}$$

Dividiert man hier durch die Stromdichte der einfallenden Ionen $\Re K_0$ und trägt die P_1- bzw. P_2-Näherung (19 bzw. 20) für die Verteilungsfunktion N in (26) ein, so erhält man zunächst als Ausdruck für die Geschwin-

digkeitsverteilung in der P_1-Näherung:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d\frac{K}{K_0}} = \frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\left(\frac{K_0}{K}\right)^{a-1}\frac{2-\zeta(a)}{2+\zeta(a)}\,da \tag{27}$$

und in der P_2-Näherung:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d\frac{K}{K_0}} = \frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\left(\frac{K_0}{K}\right)^{a-1}\frac{2-\frac{1}{2}\zeta_1(a)-\zeta_2(a)}{2+\frac{1}{2}\zeta_1(a)+\zeta_2(a)}\,da \tag{28}$$

(ζ, ζ_1 und ζ_2 sind in Anhang IV definierte algebraische Funktionen von a und μ).

In Anhang IV werden die Integrale (27) und (28) für die verschiedenen Alkalien näherungsweise ausgewertet. Das Resultat läßt sich allgemein als eine Potenzreihenentwicklung nach $\log K_0/K$ darstellen. Rechnet man von der „Geschwindigkeit" K auf die Energie E um, so folgt für *das Energiespektrum* der reflektierten Ionen:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d\frac{E}{E_0}} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{a_n^{(1)}(\mu)}{2^{n+1}}\left(\log\frac{E_0}{E}\right)^n. \tag{29}$$

Dieser Ausdruck ist nur im ersten Stoßintervall gültig. In Anhang IV wird die für das zweite Stoßintervall geltende (29 entsprechende) Formel in der P_1-Näherung abgeleitet. (In der P_2-Näherung werden die Ausdrücke so kompliziert, daß wir die explizite Berechnung unterlassen haben, was in Hinblick auf den rein informativen Charakter der Theorie statthaft schien.) Das Resultat für das zweite Stoßintervall ist dann ähnlich dem obigen:

$$\frac{dI_{\text{refl.}}}{\Re K_0 d\frac{E}{E_0}} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{a_n^{(2)}(\mu)}{2^{n+1}}\left(\log\frac{(1-\mu)^2 E_0}{(1+\mu)^2 E}\right)^n. \tag{30}$$

Die Integration des Energiespektrums von $E = E_0$ bis $E = 0$ gibt den Reflexionskoeffizienten ϱ. Insbesondere folgt aus (29) für ϱ, vorausgesetzt, daß *ein* Stoßintervall genügt (Rb und Cs):

$$\varrho = \varrho_0 = \int_0^{E_0}\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{n!}{2^{n+1}}a_n^{(1)}(\mu). \tag{31}$$

Dies Resultat gilt natürlich nur für die erste Näherung bezüglich der Abschirmlänge r_0, weil Gl. (31) aus den Gln. (9) ohne Berücksichtigung der höheren Glieder in der Entwicklung (10) gewonnen wurde. Somit ist der Reflexionskoeffizient in erster Näherung unabhängig von der Energie

und nur durch das Massenverhältnis „Targetion zu Fremdion" bestimmt, ein Resultat, das auch bei Berücksichtigung mehrerer Stoßintervalle Gültigkeit behält.

Bei Berücksichtigung des zweiten Gliedes in den Entwicklungen (10a) und (10b) folgt für den Reflexionskoeffizienten, wie man an Hand einer Störungsrechnung beweisen kann:

$$\varrho = \varrho_0(\mu) - \varrho_1(\mu) \frac{M r_0^2}{\hbar^2} E_0 \tag{32}$$

also ein linearer Abfall mit steigender Primärenergie. Der im zweiten Glied rechts auftretende Faktor ϱ_1 stellt sich als kompliziertes Integral dar. Wir haben darauf verzichtet, es explizit auszurechnen, da nach dem Experiment die Abweichung von der Konstanz nur gering ist[13]. Das in Gl. (32) ausgedrückte Verhalten ist experimentell bestätigt[13]. Die Abweichungen bei kleineren Energien, insbesondere das starke Anwachsen des Reflexionskoeffizienten von Cs[13], läßt sich durch die hier wiedergegebene Theorie nicht erklären. Natürlich sind die Voraussetzungen der Theorie (Vernachlässigung der Bindung, BORNsche Näherung für den Streuquerschnitt etc.) in diesem Energiebereich nicht mehr erfüllt. Qualitativ kann man jedoch sagen, daß ein Anwachsen des Reflexionskoeffizienten für kleinere Energien über den durch Gl. (32) gegebenen linearen Anstieg hinaus zu erwarten ist, sobald die Streuverteilung von der Isotropie im *Schwerpunktsystem* in die Isotropie im *Laborsystem* übergeht (bei kleinen Energien nimmt das Gitter den Impuls auf, die Bindung muß berücksichtigt werden). Wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten haben wir jedoch die Bindung der Gitterionen nicht berücksichtigt.

Mit den aus dem in Anhang IV skizzierten Rechengang gewonnenen ersten drei Koeffizienten $a_n(\mu)$ wurde nun ϱ_0 für Cs und Rb aus Formel (31) und für K unter Berücksichtigung des zweiten Stoßintervalles berechnet. Tabelle 2 zeigt das Resultat. Zum Vergleich sind die aus dem Experiment folgenden ϱ_0-Werte angegeben. Sie wurden aus den Meßkurven gewonnen, indem gemäß Vorschrift (32) der linear abfallende

Tabelle 2

Ion	ϱ_0 (P_1-Näherung)	ϱ_0 (P_2-Näherung)	ϱ_0 (exp)	$\frac{\Delta\varrho_0}{\varrho_0}$ (ber)	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$ (gem)
^{133}Cs	0,08	0,056	0,022	—	—
^{87}Rb	0,176	0,111	—		
^{85}Rb	0,182	0,115	0,048	1,5	2,0
^{41}K	0,444	—	—	0,6	1,0
^{39}K	0,457	—	0,110		

[13] Siehe Fußnote 1 auf S. 184.

Teil nach $E_0 = 0$ extrapoliert wurde. Aus Gl. (32) kann für das Glied ϱ_0 der Isotopieeffekt $\Delta\varrho/\varrho$ berechnet werden: er wird zweckmäßig in der Form $\Delta\varrho/\varrho/\Delta M/M$ angegeben und ist als solcher in den letzten Spalten von Tabelle 2 eingetragen. Die letzte Spalte der Tabelle 2 gibt die experimentellen Werte des Isotopieeffekts, gemessen bei $E_0 = 2$ keV [14], wieder. Man erkennt, daß die P_1-Näherung im Mittel um den Faktor 3,8, die P_2-Näherung im Mittel um den Faktor 2,4 zu groß gegenüber den Meßwerten ist*. In Hinblick auf die Tatsache, daß in der Rechnung der in Tabelle 2 angegebenen Resultate eine Extrapolation der Ausdrücke (29) und (30) zu kleinen Energien, also in ein Gebiet, in dem die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr erfüllt sind, enthalten ist, ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als befriedigend zu bezeichnen. Nach der in Ziff. 3 besprochenen „age-approximation" haben wir weiterhin das Spektrum der reflektierten Ionen für Na und die beiden Li-Isotope bestimmt. Wie in Anhang V ausgeführt, gilt für ^{23}Na:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d\frac{E}{E_0}} = &-0{,}67\, e^{+0{,}58\lambda^{-1}}(2{,}8\lambda^2 - 3{,}6\lambda^3 - 2{,}6\lambda^4) - \\ &-0{,}67\, e^{-0{,}44\lambda^{-1}}(2{,}7\lambda^2 + 6{,}2\lambda^3 + 2{,}6\lambda^4)\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

für ^{6}Li:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d\frac{E}{E_0}} = 0{,}146 \cdot e^{+0{,}856\lambda^{-1}}\left(\mathfrak{F}(2{,}27\cdot\lambda^{-\frac{1}{2}}) - 1{,}6\cdot\lambda^{\frac{1}{2}}\right) \tag{34a}$$

und für ^{7}Li:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d\frac{E}{E_0}} = 0{,}136 \cdot e^{+0{,}834\lambda^{-1}}\left(\mathfrak{F}(2{,}07\lambda^{-\frac{1}{2}}) - 1{,}6\lambda^{\frac{1}{2}}\right) \tag{34b}$$

mit:

$$\lambda = \frac{1}{\log\frac{E_0}{E}} \qquad \mathfrak{F}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, e^{x^2}\int_x^\infty e^{-\eta^2}\, d\eta\,.$$

Diese Gleichungen gelten außerhalb der entsprechenden ersten Stoßintervalle, d.h. für $E < \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 E$. Für $\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 E_0 < E \leq E_0$ gilt nach wie vor Gl. (29). In Tabelle 3 haben wir die aus den Gln. (33), (34a) und (34b) nach Anschluß an das erste Stoßintervall durch graphische Integration gewonnenen Reflexionskoeffizienten und Isotopie-

* Die berechneten Werte von ϱ_0 sind zu groß, da durch die Mitnahme von nur wenigen Kugelfunktionen in den benutzten Näherungen eine zu große Isotropie der Verteilungsfunktion N angenommen wird (s. hierzu auch S. 206).

[14] Siehe Fußnote 1 auf S. 184.

Tabelle 3

Ion	ϱ_0 [aus (33)]	ϱ_0 [aus (34)]	ϱ_0 (exp)	$\frac{\Delta\varrho_0}{\varrho_0}$ (ber)	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$ (exp)
^{6}Li	—	0,620	—	0,12	0,05
^{7}Li	—	0,599	0,18		
^{23}Na	0,42	—	0,14	—	—

effekte eingetragen. Die Abweichungen von den experimentellen Werten sind ungefähr dieselben wie in Tabelle 2.

Die aus den Gln. (29), (30), (33) und (34) durch numerische Auswertung gewonnenen Spektren sind in den Fig. 1—5 dargestellt.

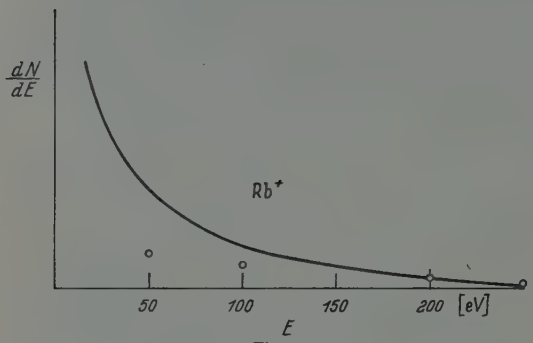


Fig. 1

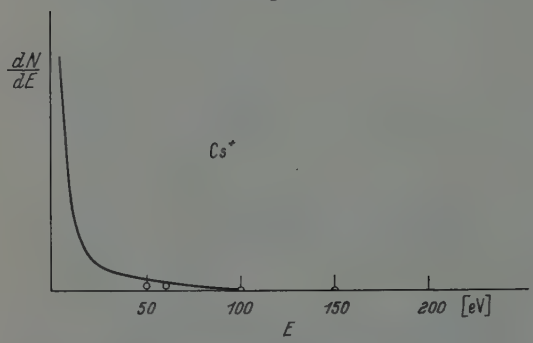


Fig. 2

Fig. 1 u. 2. Spektren der reflektierten Ionen. Fig. 1. Cs^+ auf Mo. Fig. 2. Rb^+ auf Mo. Primärenergie in beiden Fällen 2 keV. o Berechnet aus Gl. (28), S. 195. Die ausgezogenen Kurven geben die experimentellen Verteilungen an. Theoretische und experimentelle Spektren auf gleiche Fläche (oberhalb 50 eV) normiert

Man erkennt, daß in allen Fällen eine „obere Grenze" des Spektrums gut wiedergegeben wird, schlecht hingegen das untere Ende desselben, und zwar um so schlechter, je höher die Masse des Ions ist. Der starke Anstieg der experimentellen Kurve bei kleinen Energien der reflektierten Ionen dürfte damit zusammenhängen, daß bei kleinen Energien das Gitter als Ganzes am Geschehen beteiligt ist (vgl. auch den Anstieg von ϱ bei kleinen Energien[15]), daß also gerade im Gegensatz zu unserem theoretischen Ansatz die Bindungsenergie der Gitterionen berücksichtigt werden muß. Ein weiterer Grund für das Abweichen der theoretischen Kurve von der experimentellen im Gebiet kleiner Energien wird in der mangelhaften Konvergenz der Potenzreihenentwicklung zu suchen sein. Eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment findet sich bei

[15] Siehe Fußnote 1 auf S. 184.

den höheren Energien der reflektierten Ionen. Theoretisch ist, wenn $\mu > 1$ (viele oder mehrere Stoßintervalle), oberhalb der unteren Grenze

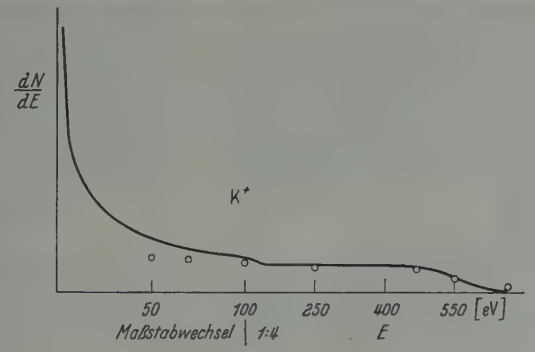


Fig. 3

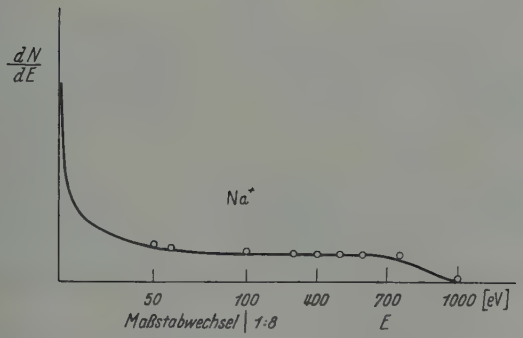


Fig. 4

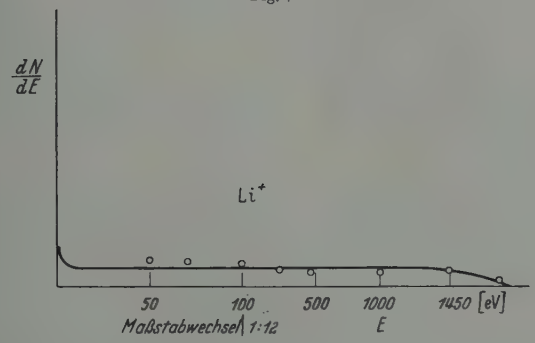


Fig. 5

Fig. 3—5. Spektren der reflektierten Ionen. Fig. 3. K^+ auf Mo. [Berechnet aus Gl. (27), S. 195 im ersten Stoßintervall, aus Gl. (30), S. 195 im zweiten Stoßintervall.] Fig. 4. Na^+ auf Mo. [Berechnet aus Gl. (33), S. 197.] Fig. 5. $^7Li^+$ auf Mo. [Berechnet aus Gl. (34b), S. 197.] Primärenergie in allen Fällen 2 keV. Theoretische und experimentelle Spektren auf gleiche Fläche normiert. o Berechnet; ausgezogen: experimentell

des ersten Stoßintervalles ein starkes Absinken, unterhalb davon eine merkliche Konstanz von $d\varrho/dE$ zu erwarten. Dieses Verhalten zeigt

auch die Meßkurve. Für Li und Na sind die Grenzenergien gut ausgeprägt, wie Tabelle 4 zeigt. Bei K, wo wir nach S. 192 nur mit zwei Stoßintervallen rechnen, ist dies nicht mehr so gut der Fall. Insgesamt kann man sagen, daß unser Bild den experimentellen Befund im großen und ganzen zu beschreiben vermag.

Tabelle 4

Ion	$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2$	$E_g = \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 E_0$	E_g (gemessen)
^{7}Li	0,775	1550 eV	1500 ± 100 eV
^{23}Na	0,377	754 eV	700 ± 100 eV
^{39}K	0,178	356 eV	450 ± 100 eV

5. Folgerungen: Zerstäubung und Elektronenemission

Das vorliegende Modell gibt uns also einen Einblick in den Mechanismus der Wechselwirkung „Ion—Metallgitter", der mit der Wirklichkeit befriedigend übereinstimmt.

Aus der Betrachtung der reflektierten Ionen allein ist es einigermaßen schwierig, Rückschlüsse auf die Größe der zugrunde gelegten Wechselwirkung [also auf die Werte A und r_0 Gl. (2), Ziff. 2] zu ziehen: Der Reflexionsstrom ist ja in erster Näherung unabhängig von A und r_0. Eine Möglichkeit, wenigstens r_0 zu bestimmen, gibt im Prinzip Gl. (32). Doch haben wir die dort auftretende Größe $\varrho_1(\mu)$ nicht bestimmt. Man kann aber aus der Struktur der Integraldarstellung* für ϱ_1 größenordnungsmäßig $\varrho_1 \approx \varrho^2$ annehmen. Dann folgt aus der experimentell erhaltenen Neigung $d\varrho/dE_0$ und dem experimentellen ϱ_0 ein Wert $r_0 \approx 10^{-10}$ cm, was nicht unvernünftig erscheint.

Eine genauere Analyse der Wechselwirkung würde sich dagegen aus der Betrachtung der Kathodenzerstäubung ergeben. Nach dem hier behandelten Mechanismus kommt ja die Zerstäubung durch direkten Stoß der Fremdionen mit den Gitterionen zustande, und dementsprechend würde eine Theorie der Kathodenzerstäubung etwa folgendermaßen aussehen:

Man definiert wieder eine Verteilungsfunktion $Z(\mathfrak{r}, \mathfrak{v})$, diesmal für die durch Stoß der Fremdionen abgelösten Gitterionen. Für Z kann man wieder eine BOLTZMANN-Gleichung aufstellen, mit einem dem Fremdionenstreuquerschnitt nachgebildeten WQ (mit ungekannten A' und r_0'). Der Unterschied gegenüber der Behandlung der Fremdionen besteht dann in der Notwendigkeit, eine Quellfunktion einzuführen, die proportional der Fremdionendichte $N(z, K, \vartheta)$ ist. Diese Quellfunktion (Inhomogenität der BOLTZMANN-Gleichung) ist bekannt, da für N die Lösung der in der vorliegenden Arbeit behandelten BOLTZMANN-Gleichung genommen werden kann. Für den aus Z berechenbaren Strom der aus dem Metall austretenden Atome erhält man dann einen der Gl. (29) analogen

* Siehe Diss. des Verfassers, Marburg 1956.

Ausdruck (mit $\mu = 1$), der die Parameter A' und r_0' (d.h. die Wechselwirkung der schnellen mit den ruhenden Gitterionen) nicht enthalten wird. Dagegen werden die Parameter A und r_0 der Wechselwirkung der Fremdionen enthalten sein. Man wird also auf diese Weise durch eine Messung der Zerstäubungsrate auf A und r_0 schließen können.

Während der numerischen Rechnungen erschien eine Arbeit[16], in der die Kathodenzerstäubung unter Benutzung des gleichen Gedankens, der auch der vorliegenden Theorie zugrunde liegt, mit Erfolg behandelt

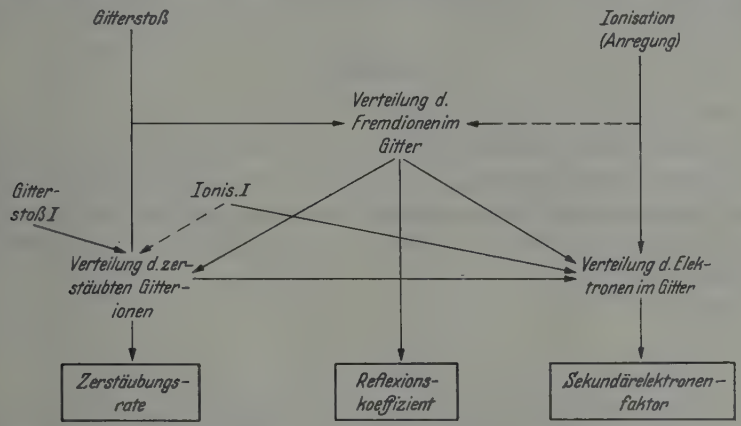


Fig. 6. Zusammenhang der bei Beschuß von Metalloberflächen mit Ionen auftretenden Phänomene. Typische Oberflächeneffekte (z. B. Potentialemission) wurden nicht berücksichtigt

wurde. Bei den dort ausgeführten Rechnungen wurden allerdings erheblich einfachere Voraussetzungen (Neutron-cooling[17] etc.) als in unserem Falle benutzt.

Zum Schluß geben wir in Fig. 6 einen Überblick über den Zusammenhang der verschiedenen Phänomene, wie sie bei Beschuß von Metalloberflächen mit positiven Ionen auftreten. Die verschiedenen Wechselwirkungen (in Fig. 6 oben rechts und links) bestimmen das Verhalten der Fremdionen. Es läßt sich so die Verteilung der Fremdionen nach Geschwindigkeit, Richtung etc. bestimmen. Mit Hilfe des Gitterstoßes (in Fig. 6 oben links), der Verteilungsfunktion N der Fremdionen und der Eigenwechselwirkung der (schnellen) Gitterionen (in Fig. 6 mit Gitterstoß I und Ionisation I bezeichnet) kann man dann die Zerstäubungsrate berechnen. Schließlich erhält man die Sekundärelektronenausbeute mit Hilfe der Verteilung der Fremdionen im Gitter und dem Ionisationsquerschnitt sowohl der Fremdionen als auch der (schnellen) Gitter-

[16] Keywell, F.: Phys. Rev. **97**, 1611 (1955).

[17] Fermi, E.: Nucl. Phys. Notes comp. by Orear, Rosenfeld, Schluter. Chicago: Univ. of Chicago Press, 1950.

ionen*. Gestrichelte Pfeile bedeuten, daß man den entsprechenden Einfluß vernachlässigen kann. Eine Berechnung der SE-Elektronen an Hand des vorliegenden Modelles ist abgeschlossen und wird demnächst erscheinen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. WALCHER, möchte ich herzlich für zahlreiche, anregende Diskussionen danken. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Professor Dr. FLÜGGE für wertvolle Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für ein Stipendium, sowie für die Überlassung einer Rechenmaschine, mit deren Hilfe die numerischen Auswertungen außerordentlich erleichtert wurden, aussprechen.

Anhang I

Lösung der Gleichungssysteme (11), (15) und (18).

1. P_1-Näherung [Gl. (11)]:

Für das erste Stoßintervall kann in (11) $\tilde{f}=1$ gesetzt werden. Nach dem Vorgang von WOLF[18] gelingt es leicht, die Gln. (11) mit Hilfe der LAPLACE-Transformation bezüglich z und MELLIN-Transformation bezüglich K zu lösen.

Mit

$$\left.\begin{aligned} u(s,a) &= \int_0^\infty dz \int_0^\infty dK\, e^{-sz} K^{a-1} N_0(z,K) \\ v(s,a) &= \int_0^\infty dz \int_0^\infty dK\, e^{-sz} K^{a-1} N_1(z,K) \\ \alpha(a) &= \int_0^\infty dK\, K^{a-1} N_0(0,K) \\ \beta(a) &= \int_0^\infty dK\, K^{a-1} N_1(0,K) \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

lauten die transformierten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -\tfrac{1}{3}(s\,v-\beta) &= \frac{1}{\lambda_S} A\,u \\ -(s\,u-\alpha) &= \frac{1}{\lambda_S}\bar{A}\,v. \end{aligned}\right\} \quad (B)$$

Hier sind:

$$\left.\begin{aligned} A &= 1-\frac{(1+\mu)^2}{2\mu\,a} \\ \bar{A} &= 1-\frac{(1+\mu)^3}{4\mu(a+1)}-\frac{(1+\mu)^2(1-\mu)}{4\mu(a-1)} \end{aligned}\right\} \quad (C)$$

Funktionen von a und μ.

* Es handelt sich hier um die sog. kinetische Emission im Gegensatz zur Potentialemission, die im wesentlichen ein Oberflächeneffekt ist [2].

[18] Siehe Fußnote 8 auf S. 188.

Die Rücktransformation bezüglich z, Beachtung der Randbedingungen, sowie Rücktransformation bezüglich K liefert (nach dem Vorgang von WOLF[8]) die Gl. (19), S. 192 mit $\zeta(a) = \left(\frac{3\bar{A}}{A}\right)^{\frac{1}{2}}$.

2. P_1-Näherung für das zweite Stoßintervall [Gl. (18)]: LAPLACE- und MELLIN-Transformation liefert aus (18) im Unterbereich:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{3}(s v_1 - \beta_1) &= \frac{1}{\lambda_S} A u_1 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu\lambda_S}\frac{\mathsf{K}^{a+1}}{a} u_0 \\ -(s u_1 - \alpha_1) &= \frac{1}{\lambda_S}\bar{A} v_1 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu\lambda_S}\left(\frac{1+\mu}{2(a+1)}\mathsf{K}^2 + \frac{1-\mu}{2(a-1)}\right)\mathsf{K} a v_0 . \end{aligned}\right\} \quad (D)$$

Hier ist $\mathsf{K} = \frac{|1-\mu|}{1+\mu}$ und u_0 sowie v_0 sind die Lösungen des ersten Stoßintervalles im Unterbereich. Die Berechnung von u_1 und v_1 aus (D), sowie die anschließende LAPLACE-Rücktransformation hat das folgende Resultat:

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{L}^{-1} u_1)_{z=0} = \alpha_1 = \frac{\alpha_1}{2} + \frac{\beta_1}{2}\sqrt{\frac{\bar{A}}{3A}} - \\ - \frac{(1+\mu)^2}{16\mu}\frac{\Re}{\pi K_0}\frac{(\mathsf{K}\Re_0)^a}{\gamma(2+\zeta)}\left\{\frac{3}{2}\left[\frac{\mathsf{K}^2(1+\mu)}{a+1} + \frac{1-\mu}{a-1}\right] - \frac{\mathsf{K}}{a}\zeta^2\right\} \end{aligned}\right\} \quad (E)$$

und eine identische Gleichung in v_1. In (E) bedeutet

$$\gamma = \sqrt{3A\bar{A}} \qquad \mathsf{K} = \frac{|1-\mu|}{1+\mu} \qquad A, \bar{A}, \zeta \text{ aus (C) und (H).}$$

Die Randbedingung bei $z = 0$ (Einwärtsstrom gleich Null im zweiten Stoßintervall) liefert:

$$\alpha_1 + \tfrac{2}{3}\beta_1 = 0 \quad (F)$$

(E) und (F) geben endlich:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\Re}{\pi K_0}(\mathsf{K} K_0)^a \frac{-2F(a,\mu)}{\gamma(a,\mu)(2+\zeta(a,\mu))^2} \\ \beta_1 &= \frac{\Re}{\pi K_0}(\mathsf{K} K_0)^a \frac{3F(a,\mu)}{\gamma(a,\mu)(2+\zeta(a,\mu))^2} \end{aligned}\right\} \quad (G)$$

mit

$$F(a,\mu) = \frac{(1+\mu)^2}{8\mu}\left\{\frac{3}{2}\left[\frac{\mathsf{K}^2(1+\mu)}{a+1} + \frac{1-\mu}{a-1}\right] - \frac{\mathsf{K}}{a}\zeta^2\right\}. \quad (G')$$

Die Gln. (G), (G') werden in Anhang IV zur Berechnung der reflektierten Ionen weiter behandelt.

3. P_2-Näherung [Gl. (14), S. 190]:

Die Gln. (14) lassen sich genau so behandeln wie die Gln. (11). Mit den weiteren Definitionen:

$$\left.\begin{aligned} w(s,a) &= \int_0^\infty dz \int_0^\infty dK\, e^{-sz} K^{a-1} N_2(z,K) \\ \gamma(a) &= \int_0^\infty dK\, K^{a-1} N_2(0,K) \end{aligned}\right\} \tag{H}$$

und den Gln. (A), Anhang I folgt nach einiger Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{L}^{-1}u &= \left\{\frac{\beta}{6}\sqrt{\frac{\bar{A}\bar{\bar{A}}}{AB}} + \frac{1}{6}\left(\alpha+\frac{2}{5}\gamma\right)\frac{\bar{\bar{A}}}{A}\right\} e^{-\delta\cdot\frac{z}{\lambda_g}} \\ \mathfrak{L}^{-1}v &= \left\{\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\left(\alpha+\frac{2}{5}\gamma\right)\sqrt{\frac{A\bar{\bar{A}}}{\bar{A}B}}\right\} e^{-\delta\cdot\frac{z}{\lambda_g}} \\ \mathfrak{L}^{-1}w &= \left\{\frac{\beta}{3}\sqrt{\frac{A\bar{A}}{\bar{\bar{A}}B}} + \left(\frac{1}{3}\alpha+\frac{2}{15}\beta\right)\frac{A}{B}\right\} e^{-\delta\cdot\frac{z}{\lambda_g}}. \end{aligned}\right\} \tag{I}$$

Hier ist:

$$\left.\begin{aligned} B &= \frac{4}{15}A + \frac{1}{3}\bar{\bar{A}} \qquad \delta = \sqrt{\frac{A\bar{A}\bar{\bar{A}}}{B}} \\ \bar{\bar{A}} &= 1 - \frac{(1+\mu)^4}{16\mu(a+2)} - \frac{(1-\mu)^2(1+\mu)^2}{16\mu(a-2)} - \left(\frac{3(1-\mu^2)}{2} - 1\right)\frac{(1+\mu)^2}{4\mu a} \end{aligned}\right\} \tag{J}$$

und A, $\bar{A}$ aus (C). Für $z=0$ gilt dann:

$$\alpha + \frac{2}{3}\beta + \frac{1}{4}\gamma = \frac{\mathfrak{N}}{\pi} K_0^{a-1}. \tag{K}$$

Die Randbedingung [Gl. (16), S. 190] gibt:

$$\mathfrak{L}^{-1}u)_{z=0} = \alpha \quad \mathfrak{L}^{-1}v)_{z=0} = \beta \quad \mathfrak{L}^{-1}w)_{z=0} = \gamma. \tag{L}$$

Mit

$$\alpha = \frac{\bar{\bar{A}}}{2A}\gamma \tag{M}$$

und

$$\mathfrak{L}^{-1}v)_{z=0} = \beta \tag{N}$$

ist die erste und dritte Gl. (L) identisch erfüllt. Aus (N), (K) und (M) folgen dann nach vorheriger MELLIN-Rücktransformation die Gl. (20), S. 192.

Anhang II

Die Lösung der „age"-Näherung Gl. (23), (24), S. 193 gelingt ebenfalls mit Hilfe der MELLIN-Transformation.

Mit

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \frac{3}{\lambda_S}\left(\frac{(1+\mu)^2}{\mu^2}-1\right) \qquad B_1 = \frac{1}{\lambda_S}\left(1+\frac{(1+\mu)^2}{2\mu^3}\right) \\ A_2 &= \frac{3}{\lambda_S}\left(\frac{1+\mu}{\mu\sqrt{\mu-1}}\right)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (\alpha)$$

folgt dann für die Momente N_0 und N_1 nach einiger Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} N_0(z,K) &= \frac{\Re}{\pi K_0}\cdot\frac{3}{2}\sqrt{\frac{B_1}{A_2}}\,e^{\lambda\cdot\frac{A_1}{A_2}}\cdot\left\{X\left(\sqrt{B_1A_2}\,z,\lambda\right)-\right. \\ &\quad \left.-\frac{3}{2}\sqrt{\frac{B_1}{A_2}}\,e^{\frac{3}{2}B_1z+\frac{9}{4}\frac{B_1}{A_2}\lambda}\cdot\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2}\sqrt{B_1A_2}\sqrt{\lambda}+\frac{3}{2}\sqrt{\frac{B_1}{A_2}}\sqrt{\lambda}\right)\right\} \\ N_1(z,K) &= -B_1^{-1}\frac{\partial N_0}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \qquad (\beta)$$

In (δ) bedeutet:

$$\lambda = \frac{1}{2}\log\frac{E_0}{E} \qquad X(x,y) = \frac{e^{-\frac{x^2}{4y}}}{\sqrt{\pi y}} \qquad \operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-\eta^2}\,d\eta.$$

Die Formel (δ) haben wir bei der numerischen Rechnung für Li verwandt (s. Anhang IV).

Die Berechnung der Lösung der Gln. (25), S. 195 verläuft völlig analog zu der in Anhang I für die P_2-Näherung ausgeführten. Ersetzt man insbesondere in den Gln. (20), S. 193:

$$A \text{ durch } -0{,}57+0{,}49a \qquad \bar{A} \text{ durch } 1 \qquad \bar{\bar{A}} \text{ durch } 0{,}8, \qquad (\gamma)$$

so erhält man die Lösungen der Gln. (25), S. 195 (P_2-age-Näherung) für den speziellen Fall des Na.

In Anhang IV werden die hier gewonnenen Resultate zur Berechnung der Reflexionskoeffizienten weiter behandelt.

Anhang III

Vermittels der Formel (26), S. 195 und den in Anhang I berechneten Verteilungsmomenten N_0, N_1, N_2 erhält man leicht die folgenden Integrale für das Spektrum der reflektierten Ionen: *In der P_1-Näherung* [Gl. (19), S. 193 und Gl. (26)]:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0\, d\frac{K}{K_0}} = \frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} e^{\lambda(a-1)}\,\frac{2-\zeta(a)}{2+\zeta(a)}\,da. \qquad (\text{I})$$

Hier ist:

$$\lambda = \log\frac{K_0}{K} \qquad \zeta(a) = \left\{3\,\frac{a\left(a^2-1-\frac{(1+\mu)^2}{2\mu}(a-\mu)\right)}{(a^2-1)\left(a-\frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\right)}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Die Integration verläuft parallel zur imaginären Achse rechts von allen Singularitäten. Der Integrand hat sechs Verzweigungspunkte. Wir können daher (s. WOLF[19]) den Integrationsweg in der a-Ebene schließen und finden nach dem Residuensatz durch Entwickeln des Integranden von (I) bei $a=\infty$ das Resultat:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re\,\Re_0\,d\,\frac{K}{K_0}} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\lambda^n}{(n-1)!}. \tag{II}$$

Berechnet wurden die ersten vier Koeffizienten der Entwicklung (II)*:

$$\left.\begin{aligned} &a_1 = 0 \qquad a_2 = -0{,}135\,(1+\mu)^2 \qquad a_3 = -0{,}145\left(\frac{(1+\mu)^4}{4\mu} - \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\right) \\ &a_4 = -0{,}25\,(1+\mu)^2\left(1-\frac{1}{2\mu}\right) + 0{,}03\,\frac{(1+\mu)^4}{4}. \end{aligned}\right\} \tag{III}$$

Aus (IV) und (I) folgt nach Umrechnung in die Energieskala die Formel (29), S. 196.

In der P_2-Näherung [aus Gl. (20), S. 193 und Gl. (26)]: Man erhält für das Spektrum der reflektierten Ionen:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re\,dK} = \frac{1}{2\pi i}\int e^{\lambda(a-1)}\,\frac{2-\zeta_1-\frac{1}{2}\zeta_2}{2+\zeta_1+\frac{1}{2}\zeta_2}\,da \tag{IV}$$

mit

$$\zeta_1 = \left(\frac{\bar{A}\,\bar{\bar{A}}}{A\,B}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \zeta_2 = \left(\frac{A\,\bar{A}}{\bar{\bar{A}}\,B}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{IVa}$$

A, $\bar{A}$, $\bar{\bar{A}}$ und $B = \frac{4}{15}A + \frac{1}{3}\bar{\bar{A}}$ sind in Anh. I unter Gl. (C), S. 202 und Gl. (J), S. 204 definiert. Das Integral (IV) läßt sich nach derselben Methode berechnen, wie das Integral (I). Die Entwicklung des Integranden in (IV) an der Stelle $a=\infty$ oder $z=0$ liefert:

$$\frac{2-\zeta_1-\frac{1}{2}\zeta_2}{2+\zeta_1+\frac{1}{2}\zeta_2} \sum_{0}^{\infty} b_n z^n \tag{V}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} &b_1 = 0 \qquad b_2 = -0{,}01\,(1+\mu)^2 \qquad b_3 = -0{,}03\left(\frac{(1+\mu)^4}{4\mu} - \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\right) \\ &b_4 = -0{,}005\left(\frac{(1+\mu)^6}{8\mu^2} - \frac{(1+\mu)^2}{2\mu}\right) + 0{,}002\,(1+\mu^2). \end{aligned}\right\} \tag{VI}$$

Die Berechnung des Spektrums der reflektierten Ionen verläuft hier in bekannter Weise und hat wieder das Resultat (29), S. 196, nur sind die a_n durch die b_n zu ersetzen. Im zweiten Stoßintervall $\left(\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 K_0 < K < \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0\right)$

* Die Koeffizienten sind negativ, da der „Reflexionsstrom" als Quotient zweier entgegengesetzt gerichteter Ströme negativ ist.

[19] Siehe Fußnote 8 auf S. 189.

folgt aus den Formeln (L), Anh. I unter Benutzung von Gl. (29), S. 196:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re K_0 d \frac{K}{K_0}} = \frac{1}{2\pi i} \int \left(\frac{K K_0}{K}\right)^a \frac{K}{K_0} \frac{4 F'(a,\mu)\, da}{\gamma(a,\mu)(2+\zeta(a,\mu))^2}. \qquad \text{(VII)}$$

Wir haben diesen Ausdruck lediglich für die Berechnung des K-Spektrums benutzt. Die Integration liefert [nach der gleichen Methode, die zur Berechnung der Integrale (I) und (VI) diente] das Resultat Gl. (30), S. 196.

Anhang IV

Zur Berechnung des Energiespektrums des Na kann man nach (γ) Anh. II das Integral (IV), Anh. III zugrunde legen. Der Integrand hat zwei Verzweigungspunkte (bei $a = 1{,}16$ und $a = -0{,}87$) auf der reellen Achse. Man kann also hier den Integrationsweg längs des von $a = -0{,}87$ bis $a = 1{,}16$ gehenden Verzweigungsschnitt legen (siehe Näheres bei WEYMOUTH[20]) und erhält durch Rationalisieren des Nenners in (VI) nach einer einfachen Rechnung:

$$\left.\begin{aligned} e^{\lambda} \frac{dI_{\text{refl}}}{\Re\, dK} &= \frac{1}{\pi i} \int_{-0{,}87}^{1{,}16} e^{\lambda a} \times \\ &\times \frac{(7{,}1 \cdot \sqrt{(a+0{,}87)(a-1{,}16)} + 2{,}17\,(a+0{,}87)\sqrt{a-1{,}16})\, da}{2(a+0{,}87)(a-1{,}16) - 6{,}25 - 3{,}8(a-1{,}16) - 0{,}9(a-1{,}16)^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Der Integrand läßt sich gut durch folgendes Polynom annähern:

$$-0{,}17(a+0{,}87)(a-1{,}16)(a-11{,}42)\, e^{\lambda a}.$$

Die Integration ist jetzt einfach, und hat nach Umrechnung in die Energieskala, das Resultat Gl. (33), S. 198 [bis auf den Faktor 0,67]. Wir wissen, daß die Lösung der „age-Näherung" (d. h. also der Gln. (33), S. 198] in der Umgebung von K_0 nicht gültig ist (s. S. 194). In diesem Gebiet gilt aber die „strenge" Lösung Gl. (29), S. 196 mit den Koeffizienten b_n aus Anh. I. I im Falle der P_2-Näherung. Wir sind daher bei der Berechnung des Spektrums der reflektierten Ionen so vorgegangen, daß wir im Intervall $\frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0 \leq K \leq K_0$ für Na die P_2-Näherung mit $\mu = 4{,}17$ benutzt haben und im anschließenden Bereich $0 < K < \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0$ die „age-Näherung" Gl. (33) zugrunde gelegt haben. Natürlich müssen die in den verschiedenen Bereichen geltenden Lösungen an der gemeinsamen Stelle $K = \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0$ angeglichen werden. Die Gl. (33) muß mit dem Faktor 0,67 multipliziert werden, um an der Stelle $K = \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0$

[20] WEYMOUTH, J. W.: Phys. Rev. **84**, 766 (1951).

mit der Lösung des ersten Stoßintervalles übereinzustimmen. Eine Berechtigung dieses Angleichverfahrens liegt einfach in der Tatsache, daß sowohl die Differentialgleichung (25), S. 195, als auch die Randbedingung für $K \neq K_0$ homogen sind, die Lösungen mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden können. Die Berechnung des Li-Spektrums wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie die des Na-Spektrums. Zunächst ergibt sich aus den Gleichungen [β, Anh. II und der Formel (26)] S. 195 als Ausdruck für den Strom der reflektierten Ionen, gültig für $K < \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0$ (außerhalb des ersten Stoßintervalles):

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\Re\, d\Re} = \frac{9B_1}{2A_2}\, e^{\lambda \frac{A_1}{A_2}} \left\{ \mathfrak{F}\left(\frac{3}{2}\sqrt{\frac{B_1\lambda}{A_2}}\right) - \frac{2}{\sqrt{\pi\lambda}} \right\}. \tag{2}$$

Hier ist:

$$A_1 = \frac{3(1+2\mu)}{\mu^2} \qquad A_2 = \frac{3(1+\mu)^2}{\mu^2(\mu-1)}$$

$$B_1 = 1 + \frac{(1+\mu)^2}{2\mu^3} \qquad \lambda = \frac{1}{2}\log\frac{E_0}{E} \qquad \mathfrak{F}(x) = e^{x^2} \cdot \operatorname{erfc} x.$$

Der Angleich an die im ersten Stoßintervall gültige Lösung stößt hier auf Schwierigkeiten.

Eigentlich müßte man im ersten Stoßintervall die Lösungen der P_1-Näherung nehmen. Doch ist die P_1-Näherung *im ersten Stoßintervall* für große μ ausgesprochen schlecht! Dieser, auf den ersten Blick paradoxe Sachverhalt (nimmt man doch im allgemeinen für große μ die aus der P_1-Näherung folgende „age-approximation*" zur Berechnung von z.B. Neutronenverteilungen im Reaktor) liegt daran, daß die Randbedingung bei $z = 0$ im Widerspruch zu der Annahme einer weitgehenden Isotropie** der Verteilungsfunktion*** steht. Um die Randbedingung zu erfüllen, müßte man viele Kugelfunktionen (entsprechend also viele Momente N_i) zur Darstellung der Verteilungsfunktion benutzen. Für große μ liegt die Grenze des ersten Stoßintervalles $K = \frac{|1-\mu|}{1+\mu} K_0$ in der Nähe von $K = K_0$. Die P_1-Näherung der Verteilungsfunktion ($N = N_0 + N_1 \cos\vartheta$) ist also schlecht. Wir haben daher den Ausdruck (2) dieses Anhangs an die nächst höhere Näherung (P_2-Näherung) angeglichen. Die Potenzreihenentwicklung Gl. (29), S. 196 mit den Koeffizienten b_n aus Anh. IV, S. 206 konvergiert nun unglücklicherweise für große μ sehr schlecht. Folgender Sachverhalt kommt uns aber zunutze:

* Die im allgemeinen gut ist, wegen der Kleinheit der Stoßintervalle.

** Eine Annahme, die ja bei Benutzung von nur wenigen Kugelfunktionen in der Entwicklung (8), S. 190 gemacht wird.

*** Bedeutet doch die Randbedingung nichts anderes, als daß an der Stelle $z = 0$ und $K = K_0$ die Fremdionenverteilung eine δ-funktionsartige Winkelverteilung hat.

Der Ausdruck (30), S. 196 für das Spektrum im zweiten Stoßintervall reduziert sich für $E = \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 \cdot E_0$ auf den ersten Koeffizienten $\frac{1}{2} a_1 \cdot E - \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 E_0$ ist aber gerade die Grenze des ersten Stoßintervalles in der Energieskala. Das heißt aber, der Wert $\frac{1}{2} a_1$ stimmt mit der Potenzreihenentwicklung im ersten Stoßintervall für $E = \left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2 E_0$ überein.

Wir haben nun den Koeffizienten a_1 aus den für das zweite Stoßintervall in der P_2-Näherung gültigen Integraldarstellungen der Momente N_0, N_1 N_2 bestimmt. Die mühsamen Rechnungen geben wir hier nicht wieder. Das Resultat ist:

$$a_1 = -0{,}063 \frac{\mu^2 - 1}{2\mu}. \tag{3}$$

Aus (2), Anh. IV und den Werten von μ für die beiden Li-Isotope folgen dann, nach Angleich an das erste Stoßintervall über (3), Anh. IV die Formeln (34a) und (34b), S. 198. Da wir wissen, daß im ersten Stoßintervall selbst eine Entwicklung nach Potenzen von $\log(E_0/E)$ existiert, haben wir, in allerdings roher Näherung:

$$\frac{dI_{\text{refl}}}{\mathfrak{N} K_0 d\frac{K}{K_0}} = \frac{a_1}{2 \log\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^2} \log \frac{E_0}{E} \tag{4}$$

mit a_1 aus (3), Anh. IV gesetzt. Der Fehler ist aber wegen der Kleinheit der ersten Stoßintervalle bei den Li-Isotopen nicht groß. Aus (34) und (4), Anh. V wurden die in Tabelle 3 eingetragenen Werte für ϱ_0 berechnet.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 210—227 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a.d. Lahn

Theorie der kinetischen Emission von Sekundärelektronen, ausgelöst durch positive Ionen

Von

Oldwig v. Roos

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1956)

Es wird eine Theorie der kinetischen Emission von Elektronen, ausgelöst durch Beschuß reiner Metalloberflächen mit positiven Ionen, entwickelt.

Ausgehend von den durch die Anwesenheit der in das Metallgitter eingedrungenen Ionen („Fremdionen") gestörten Elektroneneigenfunktionen wird zunächst der Ionisationsquerschnitt, mit der kinetischen Energie der Fremdionen als das den Übergang induzierende Element, bestimmt. — Weiter wird der so erhaltene Ionisationsquerschnitt mit der in einer vorhergehenden Arbeit[5] gewonnenen Verteilungsfunktion der Fremdionen im Gitter verknüpft und daraus dann das Energiespektrum der emittierten Elektronen berechnet.

Numerische Rechnungen wurden an dem System: Alkaliion als Geschoßteilchen, Molybdän als Target, durchgeführt.

Das mit dem Experiment[4] übereinstimmende Resultat ist das Folgende:

1. Die Energiespektren der ausgelösten Elektronen haben einen charakteristischen Gang mit der Hauptquantenzahl n der äußersten abgeschlossenen Schale des auslösenden Ions. Mit wachsendem n verschiebt sich das Maximum der Verteilung zu kleineren Energien hin und der prozentuale Anteil schneller Elektronen ($\varepsilon' \approx 10$ eV) nimmt ab (s. Fig. 1—5, S. 224).

2. Es gibt einen ausgeprägten Isotopieeffekt bei *gleicher Geschwindigkeit* der auslösenden isotopen Ionen (s. Tabelle 1, S. 223), dessen Vorzeichen sich zwischen Li und K umkehrt.

1. Einleitung

Die Auslösung von Sekundärelektronen (SE) bei Beschuß von Metalloberflächen mit Ionen wird im wesentlichen durch zwei verschiedene Mechanismen verursacht. Einmal durch die sog. „Potentialemission", und zum anderen durch die sog. „kinetische Emission".

Die Potentialemission wurde durch Hagstrum[1] in einer umfangreichen Arbeit sehr eingehend untersucht. Bei diesem Prozeß stammt die kinetische Energie der SE aus der potentiellen Energie der Ionen und der Prozeß ist nur möglich, wenn $E > 2\varphi_a$ (E = Ionisationsenergie des auslösenden Ions, φ_a = Austrittsarbeit des betreffenden Metalles).

Der zweite Mechanismus, die kinetische Emission, bei der also die SE-Energie aus der kinetischen Energie der Ionen stammt, muß offenbar

[1] Hagstrum, H.D.: Phys. Rev. **96**, 336 (1954).

zur Erklärung der SE-Emission herangezogen werden, wenn $E < 2\varphi_a$* ist. Die hierzu existierende Theorie der sog. „lokalen Erhitzung" von KAPITZA[2] und HIPPEL[3] konnte bei weitem nicht alle experimentellen Fakten erklären** und muß daher verworfen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Theorie der kinetischen SE-Emission beschrieben, die in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment steht[4]. In Ziff. 2 wird die zugrunde liegende Modellvorstellung entwickelt, in Ziff. 3 der Ionisationsquerschnitt (Q_i) der in das Metall eingedrungenen Ionen („Fremdionen") bestimmt und schließlich in Ziff. 4 das Energiespektrum der SE, der SE-Emissionsfaktor γ etc. berechnet und in Ziff. 5 mit dem Experiment verglichen.

2. Das Modell

In einer vorhergehenden Arbeit[5] hatte der Verfasser eine Theorie der Reflexion von Ionen an Metalloberflächen ausgeführt, die es erlaubte, die Anzahl der reflektierten Ionen aus einer Verteilungsfunktion $N(\mathfrak{r}, \mathfrak{v})$ (die Zahl der in das Metall eingedrungenen Fremdionen pro Phasenraumelement $d^3\mathfrak{r} \cdot d^3\mathfrak{v}$) zu berechnen. Wir können die dort beschriebenen Gedankengänge für die Frage nach den SE übernehmen. Wir verweisen insbesondere auf Fig. 6 in R I.

Es ergibt sich also folgendes Bild für den Mechanismus der kinetischen Emission von SE:

Die auf die Metalloberfläche treffenden Primärionen (Fremdionen) der Energie E_0 von 1 bis 10 keV dringen in das Metall ein, verlieren ihre Energie durch Stoß in Einzelprozessen und verteilen sich so nach Geschwindigkeit und Richtung im Metall. Die Verteilungsfunktion $N(\mathfrak{r}, \mathfrak{v})$ läßt sich aus einer BOLTZMANN-Gleichung (s. R I) berechnen, in der der bestimmende Wirkungsquerschnitt ($W\mathfrak{Q}$) der des elastischen Stoßes zwischen den Fremdionen und den Gitterionen ist („Gitterstoß", R I). Gleichzeitig haben die Fremdionen Gelegenheit nach Maßgabe des Ionisationsquerschnittes Q_i schnelle Elektronen zu erzeugen. In R I zeigten wir, daß $Q_i \ll Q_s$ ist ($Q_s = W\mathfrak{Q}$ des Gitterstoßes), die Ionisation also die Verteilungsfunktion nicht beeinflußt. Für N können wir daher die Resultate von R I direkt übernehmen.

* Dies ist z. B. bei den Alkalien meistens der Fall. Die Austrittsarbeit von Mo ist $\varphi_a = 4{,}15$ eV, während die Ionisationsenergie der Alkalien E zwischen 5,36 eV für Li und 3,87 eV für Cs liegt.

** Insbesondere gilt das für den Isotopieeffekt der SE-Emission bei konstanter Energie (s. S. 223).

[2] KAPITZA, P.: Phil. Mag. **45**, 989 (1923).

[3] HIPPEL, A. v.: Ann. d. Phys. **81**, 1043 (1926); **86**, 1006 (1928).

[4] BRUNNEE, C.: Diss. Marburg 1956.

[5] ROOS, O. v.: Diss. Marburg 1956. Im folgenden mit RI bezeichnet.

Bedeutet also dQ_i der diff. WQ der Ionisation, so gilt für die Anzahl der pro sec im Innern des Metalles erzeugten Elektronen*:

$$d\mathfrak{N}_e = n^* \cdot dQ_i \cdot N(z, K, \Theta)\, K\, dz\, dK\, d\Omega .$$

Setzen wir nun voraus, daß die Eindringtiefe der Fremdionen nicht sehr groß ist (≈ 10 Å), so können wir den von WOLF[6] betrachteten Elektronendiffusionsprozeß vernachlässigen** und haben direkt für die Zahl der Elektronen im Geschwindigkeitsintervall k, $k + dk$ $\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon \text{ ist die Energie der Elektronen}\right)$ pro ankommendes Ion, also für das Spektrum der SE, nach Division durch den einfallenden Ionenstrom $\mathfrak{N} K_0$ und Integration über alle Koordinaten:

$$S(k)\, dk = n^* \int_0^\infty dz \int_{K_a}^{K_0} dK \int_{F_1(\varepsilon)}^{F_2(\varepsilon)} dQ_i \int_{4\pi} d\Omega \, \frac{N \cdot K}{\mathfrak{N} K_0} . \qquad (1)$$

mit K_a als minimale Geschwindigkeit des Fremdions, die es noch zur Auslösung eines Elektrons der Energie ε befähigt (s. Ziff. 3), und $F_2(\varepsilon)$, $F_1(\varepsilon)$ bestimmte von der Energie ε der Elektronen abhängende Funktionen (s. Ziff. 4), die einfach der Tatsache Rechnung tragen, daß nur die unter bestimmten Winkeln ausgelösten SE das Metall verlassen können.

Bei der Herleitung von (1) haben wir den Einfluß der von den Fremdionen aus dem Gitterverband gerissenen (zerstäubten) Gitterionen vernachlässigt. Der mittlere Energieverlust der Fremdionen ist nämlich bei der elastischen Streuung mit einem Gitterion nach R I:

$$\overline{\Delta E} = \frac{2\mu}{(1+\mu)^2} E ,$$

so daß also die maximale mögliche mittlere Energie der zerstäubten Gitterionen ungünstigstenfalls (bei gleicher Masse) die halbe Primärenergie der Fremdionen beträgt. Tatsächlich ist nach dem Experiment[7] die Energie der zerstäubten Ionen außerordentlich klein (um 1 eV). Bevor sie überhaupt das Glück haben ein Elektron auszulösen (auch hier

* Hier haben wir gleich die Koordinaten nach RI eingeführt. Es bedeutet n^* die Zahl der Streuzentren (näheres s. Ziff. 5), $K = \frac{Mv}{\hbar}$ die „Geschwindigkeit" des Fremdions, Θ der Winkel der Richtung der Geschwindigkeit gegen die z-Achse (Normale zur Metalloberfläche) und $d\Omega$ endlich das Raumwinkelelement.

** Nach WOLF (loc. cit.) verliert nämlich jedes Elektron bei einer Streuung im Mittel die Hälfte seiner Energie, so daß die Elektronen wegen ihrer kleinen Anfangsenergie (s. S. 224) nach einem Stoß die Potentialschwelle der Oberfläche nicht mehr überwinden können. Die wenigen *schnellen* Elektronen bleiben praktisch unbeeinflußt, da ihr Erzeugungsort innerhalb ihrer freien Weglänge liegt.

[6] WOLF, P.A.: Phys. Rev. **95**, 56 (1954).

[7] BAUM, T.: Z. Physik **40**, 686 (1927).

gilt $Q_i \ll Q_s$) erleiden sie schon einen Gitterstoß, der sie, wegen $\mu = 1$, schon so stark abbremst, daß ihre Wahrscheinlichkeit zu ionisieren erst recht klein geworden ist (Q_i geht quadratisch mit der Energie, s. Ziff. 4).

Als Hauptaufgabe bleibt also jetzt die Bestimmung des Ionisationsquerschnittes Q_i der Fremdionen.

3. Der Ionisationsquerschnitt

Zur Berechnung des Ionisationsquerschnittes haben wir die sog. „Perturbed Stationary State Method“[8] angewandt. Die Geschwindigkeit der Fremdionen ist klein gegen die Geschwindigkeit der Elektronen in den gebundenen Konfigurationen[9]. Man kann also die kinetische Energie der Fremdionen $-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathfrak{r}_i}$ ($\mathfrak{r}_i$ = Fremdionenkoordinate) als Störung auffassen. Für die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von einem gebundenen Zustand in das Quasikontinuum oberhalb des Leitungsbandes muß dann das Matrixelement zwischen den entsprechenden Zuständen mit der kinetischen Energie als Störung berechnet werden.

Um den Anfangszustand zu berechnen, fassen wir das Fremdion als ruhende Gitterstörstelle auf, und adjustieren die in Frage kommende Eigenfunktion der Elektronen nach dem Variationsverfahren. Es sei also:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_n e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n} \cdot \psi_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_n) \tag{2}$$

die Blochsche Eigenfunktion eines gebundenen Elektrons im ungestörten Gitter. Es ist A die Anzahl der Gitterpunkte eines Kristalles vom Volumen V (Periodizitätsvolumen), $\mathfrak{r}_n$ sind die Orte der Gitterionen und $\psi_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_n)$ die Eigenfunktionen eines um den entsprechenden Gitterpunkt bei $\mathfrak{r}_n$ lokalisierten Elektrons. Es wird sich später herausstellen, daß *die* Elektronen hauptsächlich zum SE-Strom beitragen, die zwischen den stark gebundenen („Röntgenterme“) und den Leitungselektronen liegen. Für ψ_0 können wir also *nicht* Atomeigenfunktionen nehmen.

Die Eigenfunktion des gestörten Gitters sei dann:

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{A}} \left\{ \sum_n e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n} \psi_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_n) + \alpha(\mathfrak{r}_n, \mathfrak{r}_i)\, \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_i) \right\}. \tag{3}$$

Hier ist $\varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_i)$ um $\mathfrak{r}_i$ lokalisiert und geht aus der Eigenfunktion des isolierten Fremdions durch adiabatisches Einführen desselben in das

[8] Massey, H. S. W., u. E. H. S. Burhop: Electronic and Ionic Phenomena. Oxford: At the Clarendon Press 1952.

[9] Wegen des ungünstigen Massenverhältnisses kommen natürlich die Leitungselektronen zur Erklärung der SE nicht in Frage. Siehe z. B. Ploch, W.: Z. Physik **130**, 174 (1951).

Gitter stetig hervor. Wir werden später einfache und naheliegende Strukturen für ψ_0 und φ annehmen und die enthaltenen Parameter durch Angleich an das Experiment bestimmen. Die Größe α in (3), die offenbar ein Maß für die Störung des Gitters durch das Fremdion ist, bestimmen wir jetzt durch Minimisieren der Energie.

Vorausgesetzt sei noch:

$$\int d^3\mathfrak{r}\, \psi_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_n)\, \varphi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i) \ll 1\,, \tag{4}$$

sowie Realität von ψ_0 und φ. Die Bedingung (4) ist plausibel, da ψ_0 und φ an verschiedenen Stellen lokalisiert sind. Die Voraussetzung der Realität vereinfacht die Rechnung, ohne die Allgemeinheit zu beeinträchtigen.

Für den HAMILTON-Operator kann man:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathfrak{r}} + V_M(\mathfrak{r}) + U(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i) \tag{5}$$

ansetzen. Dabei ist V_M das periodische Potential des ungestörten Gitters und U das Potential des Ions, das natürlich geeignet adjustiert sein muß. Dank der Beziehung (4) wird aber U nicht explizit auftreten. Mit (3) und (4) ergibt sich nun (in DIRACscher Schreibweise):

$$\left.\begin{aligned} E = \frac{\int \psi_g H \psi_g\, d^3\mathfrak{r}}{\int \psi_g^2\, d^3\mathfrak{r}} &= (A+\alpha^2)^{-1}\cdot\{A\cdot E(\mathfrak{k}) + \alpha^2 E_i + \alpha^2\langle\varphi_i|V_M|\,\varphi_i\rangle + \\ &+ \alpha\cdot\langle\varphi_i|V_M|\,\psi_n\rangle\cdot 2\cos\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n + \alpha\langle\varphi_i|U - V_G^n|\,\psi_n\rangle\cdot 2\cos\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n\}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dabei bedeutet in (6) $E(\mathfrak{k})$ die Energie des ungestörten Gitters, E_i die des Fremdions und V_G^n ist das Potential des n-ten Gitterions definiert durch:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathfrak{r}} + V_G^n\right)\psi_n = E_0\psi_n.$$

Weiter ist ψ_n eine Abkürzung für $\psi_0(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_n)$, entsprechendes gilt für φ_i. Wegen $A \gg 1$ wurde noch ein Ausdruck $A^{-1}\langle\psi_n|U|\,\psi_n\rangle$ vernachlässigt.

In Anhang I wird gezeigt, daß:

$$\langle\varphi_i|\,U - V_G^n\,|\psi_n\rangle \ll 1$$

ist, also U wirklich näherungsweise nicht explizit im Energieausdruck (6) vorkommt. Zur Bestimmung von α verwenden wir jetzt:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0.$$

Hieraus folgt dann mit (6), wenn A^{-1} gegen 1 vernachlässigt wird und wenn man für $\langle\varphi_i|V_M|\,\varphi_i\rangle$ wegen der langsamen Veränderlichkeit von V_M in den Zwischengebieten, da wo φ_i groß ist, $\overline{V}_M\langle\varphi_i\,\varphi_i\rangle = \overline{V}_M$ schreibt, mit $\overline{V}_M$ als mittlerer Potential an den Zwischengitterplätzen. (Es ist zu

beachten, daß V_M das HARTREE-Feld der gebundenen Elektronen darstellt, also sein Minimum an den Stellen $\mathfrak{r}_n$ hat.):

$$\alpha = -\frac{\sum_N \langle \varphi_i | V_M | \psi_N \rangle \cos \mathfrak{k} \mathfrak{r}_N}{E_i - E(\mathfrak{k}) + \overline{V}_M}. \tag{7}$$

Dabei geht die Summe nur über die *nächsten Nachbarn* des Fremdions, angedeutet durch den Index N an Stelle von n, da ψ_n und φ_i sich für größere $\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_i$ praktisch nicht überlappen. — Die „Geschwindigkeit" des Fremdions sei vor dem Ionisationsprozeß $\mathfrak{K} = \frac{M\mathfrak{v}}{\hbar}$, dann kann als Eigenfunktion für den Anfangszustand des Systems die Folgende genommen werden:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{A\,\overline{V}}} \left\{ \sum_n e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n} \psi_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_n) + \alpha(\mathfrak{r}_i, \mathfrak{r}_N)\, \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_i) \right\} e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}_i}. \tag{8}$$

Als Endzustand nehmen wir:

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{V\,\overline{V}}} e^{i(\mathfrak{k}'\mathfrak{r} + \mathfrak{K}'\mathfrak{r}_i)}. \tag{9}$$

$\overline{V}$ ist dabei das Normierungsvolumen der Fremdionen. Die Geschwindigkeit des ausgelösten Elektrons sei also $\mathfrak{k}'$ und die des auslösenden Ions $\mathfrak{K}'$ nach dem Stoß. [Eigentlich lauten die Eigenfunktionen der Leitungselektronen $\psi = e^{i\mathfrak{k}'\mathfrak{r}}\, \psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r})$ mit period. $\psi_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{r})$. Aber in der Entwicklung $\psi_{\mathfrak{k}'} = 1 + a_{\mathfrak{h}}\, e^{i\mathfrak{h}\mathfrak{r}} + \cdots$ ($\mathfrak{h}$ Vektor im reziproken Gitter) ist $a_{\mathfrak{h}}$ im Allg. $\ll 1$.]

Das für den Übergang verantwortliche Matrixelement lautet also dann:

$$m = \iint d^3\mathfrak{r}\, d^3\mathfrak{r}_i\, \psi_A (H^{(w)} \psi_e)^*. \tag{10}$$

Als Störung haben wir:

$$H^{(w)} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathfrak{r}_i}. \tag{11}$$

Es folgt dann aus (10) mit (8), (9) und (11):

$$m = \frac{\hbar^2 \mathfrak{K}'^2}{2M} \left(\overline{V}\sqrt{AV}\right)^{-1} \iint d^3\mathfrak{r}\, d^3\mathfrak{r}_i\, e^{i(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}', \mathfrak{r}_i)} \cdot \alpha(\mathfrak{r}_i, \mathfrak{r}_N)\, \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_i)\, e^{-i\mathfrak{k}'\mathfrak{r}}. \tag{12}$$

Definieren wir die FOURIER-Koeffizienten von $\varphi(\mathfrak{r})$ und $V_M(\mathfrak{r}) \cdot \psi_0(\mathfrak{r})$ bzw. durch:

$$\left.\begin{aligned} a(\mathfrak{k}) &= \int e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, \varphi(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} \\ b(\mathfrak{k}) &= \int e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, V_M(\mathfrak{r})\, \psi_0(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

so ergibt sich aus (12) mit (7):

$$\left.\begin{aligned} m = -\left(\overline{V}\sqrt{AV}\right)^{-1} \frac{\hbar^2 \mathfrak{K}'^2}{2M}\, a(\mathfrak{k}')\, a(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}') \cdot b(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}') \times \\ \times (E_i - E(\mathfrak{k}) + \overline{V}_M)^{-1} \sum_N e^{i(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}', \mathfrak{r}_N)} \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_N. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Für den Ionisationsprozeß ist das Betragsquadrat von m verantwortlich:

$$\left.\begin{aligned} |m|^2 = (\overline{V}^2 A V)^{-1} \frac{\hbar^4 \mathfrak{K}'^4}{4 M^2} |a(\mathfrak{k}')|^2 |a(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}')|^2 |b(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}')|^2 \times \\ \times (E_i - E(\mathfrak{k}) + \overline{V}_M)^{-2} \cdot \frac{1}{4} \Big| \sum_N e^{i(\mathfrak{K} + \mathfrak{k} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}', \mathfrak{r}_N)} + \sum_N e^{i(\mathfrak{K} - \mathfrak{k} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}', \mathfrak{r}_N)} \Big|^2 . \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Die Summen über N haben ihren maximalen Betrag, wenn:

$$\mathfrak{K} \pm \mathfrak{k} = \mathfrak{K}' + \mathfrak{k}'$$

ist („Impulssatz").

Zur Berechnung des WQ wenden wir die Regeln der zeitabhängigen Störungstheorie an. Wir haben dann zunächst, genau wie in der DIRACschen Strahlungstheorie, mit t als Zeit, für die Übergangswahrscheinlichkeit pro sec:

$$\left.\begin{aligned} A = \frac{\overline{V} V^2}{(2\pi)^9} \int 4 |m|^2 \left(\frac{\sin \frac{\Delta E}{2\hbar} t}{\Delta E} \right)^2 t^{-1} d^3\mathfrak{K}' \, d^3\mathfrak{k} \, d^3\mathfrak{k}' \\ \Delta E = \frac{\hbar^2}{2M} (\mathfrak{K}^2 - \mathfrak{K}'^2) + E(\mathfrak{k}) - \frac{\hbar^2 \mathfrak{k}'^2}{2m} . \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Der WQ für die Ionisation ergibt sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit A durch Division mit der Stromdichte der einfallenden Teilchen $|j| = \frac{\hbar}{M} \frac{|\mathfrak{K}|}{\overline{V}}$. Führen wir diese Division aus und integrieren gleich über $|\mathfrak{K}'| = K'$, so ergibt sich wegen des scharfen Maximums des Integranden bei $\Delta E = 0$ in bekannter Weise für den diff. WQ der Ionisation*:

$$\left.\begin{aligned} dQ_i = \frac{V}{4(2\pi)^3 \overline{A}} d^3\mathfrak{k}' \int |a(\mathfrak{k}')|^2 |a(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}')|^2 |b(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}')|^2 \times \\ \times K'^5 K^{-1} \mathfrak{F}(\mathfrak{k}) (E_i - E(\mathfrak{k}) + \overline{V}_M)^{-2} d^3\mathfrak{k} \, d\Omega' \\ \mathfrak{F}(\mathfrak{k}) = \Big| \sum_N e^{i(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}', \mathfrak{r}_N)} \cos \mathfrak{k} \mathfrak{r}_N \Big|^2 \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

mit dem Energiesatz: $\frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E(\mathfrak{k}) = \frac{\hbar^2 K'^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$ als „Nebenbedingung".

Die Integration über $\mathfrak{k}$ läßt sich leicht bewerkstelligen, wenn man bedenkt, daß, bei nicht allzubreiten Bändern, $\mathfrak{F}(\mathfrak{k})$ rasch veränderlich gegenüber K' und $E_i - E(\mathfrak{k}) + \overline{V}_M$ ist. Man kann also die letzteren Ausdrücke vor das Integral ziehen, indem man in ihnen $E(\mathfrak{k})$ durch einen geeigneten Mittelwert $\overline{E}_M$ ersetzt. In Anhang II wird bewiesen, daß die Beziehung:

$$\int \mathfrak{F}(\mathfrak{k}) \, d^3\mathfrak{k} = \frac{\pi^3}{\Delta} (1 + \mathfrak{Z}) \quad (18)$$

* Es ist $|\mathfrak{K}| = K$, $|\mathfrak{K}'| = K'$, $|\mathfrak{k}| = k$, $|\mathfrak{k}'| = k'$.

gilt. (Δ ist das Volumen einer Elementarzelle des Kristalls, $\mathfrak{Z}$ die Zahl der nächsten Nachbarn.)

Zur weiteren Berechnung des WQ müssen nun Annahmen bezüglich der Eigenfunktionen ψ_0 und φ gemacht werden. Für ψ_0 haben wir die normierte Eigenfunktion:

$$\psi_0 = \left(\frac{\beta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta r} \tag{19}$$

mit noch adjustierbaren Parameter β genommen. Es wird sich später zeigen, daß der Ausdruck für das Spektrum der SE sehr unempfindlich gegen die genaue Wahl der Eigenfunktion (19) ist (s. S. 220). Setzen wir noch:

$$V_M = \frac{Z_M^* e^2}{r}, \tag{20}$$

so folgt aus (16) für $b(\mathfrak{k})$:

$$b(\mathfrak{k}) = 4\sqrt{\pi}\beta^{\frac{5}{2}} \frac{Z_M^* e^2}{k^2 + \beta^2}. \tag{21}$$

Dabei bedeutet Z_M^* ein geeignet gewähltes eff. Z. Wir haben die Periodizität von V_M unterdrückt, da ψ_0 nach (4) um $\mathfrak{r} = 0$ lokalisiert ist.

Mit (18), (21) haben wir jetzt aus (17):

$$\left.\begin{aligned} dQ_i = \frac{1+\mathfrak{Z}}{4(2\pi)^4} \cdot \frac{\beta^3 (Z_M^* e^2)^2}{(E_i - \bar{E}_M + V_M)^2} \cdot \frac{K'^5}{K} |a(\mathfrak{k}')|^2 d^3\mathfrak{k}' \times \\ \times \int |a(\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}')|^2 \frac{d\Omega'}{(|\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2 + \beta^2)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Dies ist also der diff. WQ für die Erzeugung eines Elektrons der Geschwindigkeit $\mathfrak{k}'$ durch ein Fremdion der Geschwindigkeit $\mathfrak{K}$. Alle Energien sind hier und im folgenden vom Grunde des Leitungsbandes gemessen.

Für die Eigenfunktionen φ (s. S. 214) haben wir, je nach Hauptquantenzahl $n+1$ der an der Erzeugung von SE beteiligten Elektronenschale, die folgenden genommen:

Für S-Elektronen:

$$\varphi_S(\mathfrak{r}) = \bar{n}_n \cdot r^n e^{-\alpha r} \qquad \bar{n}_n = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{4\pi\Gamma(2n+3)}}.$$

Für P-Elektronen:

$$\varphi_P(\mathfrak{r}) = \bar{n}_{nm} r^n e^{-\alpha r} P_1^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}; \quad m = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \qquad \bar{n}_{nm} = \sqrt{3\frac{(1-m)!}{(1+m)!}} \cdot \bar{n}_n.$$

Es ergibt sich dann für die FOURIER-Koeffizienten $a(\mathfrak{k})$:

Für S-Elektronen:

$$a_S(\mathfrak{k}) = (-1)^{n+1} \cdot 4\pi \bar{n}_n \frac{\partial^{n+1}}{\partial\alpha^{n+1}} (\alpha^2 + \mathfrak{k}^2)^{-1}. \tag{23a}$$

Für P-Elektronen:

$$a_P(\mathfrak{k}) = (-1)^{n+1}\, 8\pi i\, \bar{n}_{nm}\, |\mathfrak{k}|\, \frac{\partial^n}{\partial \alpha^n}\, (\alpha^2 + \mathfrak{k}^2)^{-2} \cdot P_1^m(\cos\vartheta')\, e^{im\varphi'}$$

mit ϑ', φ', als Richtung von $\mathfrak{k}$ gegen die Quantisierungsachse der Eigenfunktion. Mittelung von $|a_P|^2$ über alle Lagen der Quantisierungsachse liefert dann:

$$\overline{|a_P(\mathfrak{k})|^2} = 64\pi^2 \bar{n}_n^2\, k^2 \left[\frac{\partial^n}{\partial \alpha^n}\, (\alpha^2 + k^2)^{-2}\right]^2, \tag{23b}$$

als den für den WQ maßgebenden Faktor.

Wir erhalten jetzt endgültig für den Ionisationsquerschnitt, ja nach dem welche Hauptquantenzahl $n+1$ eingeht:

Für S-Elektronen:

$$\left.\begin{aligned} dQ_i^{(S)} = {} & 4 \cdot (1+3)\, \bar{n}_n^4\, \frac{\beta^3 (Z_M^* e^2)^2}{(E_i - \bar{E}_M + \bar{V}_M)^2} \times \\ & \times K^{-1} \left(K^2 - \frac{M}{m} k'^2 + \frac{2M}{\hbar^2} \bar{E}_M\right)^{\frac{1}{2}} d^3\mathfrak{k}' \cdot \left[\frac{\partial^{n+1}}{\partial \alpha^{n+1}} (\alpha^2 + k'^2)^{-1}\right]^2 \times \\ & \times \int_{4\pi} \left(\frac{\partial^{n+1}}{\partial \alpha^{n+1}} \left(|\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2 + \alpha^2\right)^{-1}\right)^2 \frac{d\Omega'}{(|\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2 + \beta^2)^2} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{24a}$$

Für P-Elektronen:

$$\left.\begin{aligned} dQ_i^{(P)} = {} & 64 \cdot (1+3)\, \bar{n}_n^4\, \frac{\beta^3 (Z_M^* e^2)^2}{(E_i - \bar{E}_M + \bar{V}_M)^2} \times \\ & \times K^{-1} \left(K^2 - \frac{M}{m} k'^2 + \frac{2M}{\hbar^2} \bar{E}_M\right)^{\frac{1}{2}} d^3\mathfrak{k}' \cdot k'^2 \cdot \left(\frac{\partial^n}{\partial \alpha^n}\, (\alpha^2 + k'^2)^{-2}\right)^2 \times \\ & \times \int_{4\pi} \left(\frac{\partial^n}{\partial \alpha^n} \left(|\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2 + \alpha^2\right)^{-2}\right)^2 \frac{|\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2\, d\Omega'}{(|\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2 + \beta^2)^2} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{24b}$$

Bei Beschränkung auf *die Alkalien* als Fremdionen, haben wir für den für die SE-Emission maßgebenden Ionisationsquerschnitt:

$$dQ_i = dQ_i^{(S)} + 3\, dQ_i^{(P)} \qquad (dQ_i = dQ_i^{(S)} \text{ für Li}), \tag{25}$$

da die P-Elektronen dreimal so häufig als die S-Elektronen in der äußersten abgeschlossenen Schale (außer beim Li) vorkommen. Nehmen wir also an, daß nur diese äußerste Schale wesentlich zur SE-Ausbeute beiträgt, eine Annahme die später gerechtfertigt wird, so haben wir also in (24a), (24b) und (25) die endgültigen Formeln für den diff. Ionisationsquerschnitt der Alkaliionen im Gitter.

4. Berechnung des Spektrums der SE

Nach Gl. (1), S. 212 ist die Berechnung des Geschwindigkeitsspektrums der SE nur noch eine Frage der Integration. Die Integration über z läßt sich leicht mit Hilfe der Ergebnisse aus R I ausführen.

Nach R I [s. Gl. (8) und (20)] gilt:

$$N(z, K, \Theta) = \sum_{\varrho} N_{\varrho}(z, K) \cdot P_{\varrho}(\cos\Theta)$$

$$N_a(z, K) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \frac{\Re}{\pi K_0} \cdot \int \left(\frac{K_0}{K}\right)^a F_{\varrho}(a, \mu)\, e^{-\delta(a)\frac{z}{\lambda_S}}\, da$$

mit bestimmten, in R I definierten Funktionen $F_{\varrho}(a, \mu)$. Es folgt dann:

$$\int_0^{\infty} dz\, N = \frac{\Re\, \lambda_S}{2\pi^2 i K_0} \cdot \int \left(\frac{K_0}{K}\right)^a \frac{1}{\delta(a)} [F_0 + F_1 \cdot P_1 + \cdots].$$

Beschränken wir uns auf das erste Glied in einer Entwicklung* nach $\log \frac{K_0}{K}$, so haben wir mit:

$$b_i(\mu) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{F_i(a, \mu)}{\delta(a)}\, da$$

für das Integral über z:

$$\int_0^{\infty} dz\, N = \frac{\Re\, \lambda_S}{\pi K_0} \cdot \sum_i b_i(\mu)\, P_i(\cos\Theta);\quad \lambda_S = \frac{1}{n Q_S} = \left(\frac{\hbar^2}{A M}\right)^2 \frac{(1+\mu)^2}{16\pi n \mu^2 r_0^4}. \tag{26}$$

Setzen wir das Resultat (26) in die Gl. (1), S. 212 ein, berücksichtigen vorerst (24a) allein (nur S-Elektronen), so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} S(k')\, dk' = {} & \frac{4(1+\beta)}{\pi} \bar{n}_n^4 \cdot n^* \lambda_S \frac{\beta^3 (Z_M^* e^2)^2}{(E_i - \bar{E}_M + \bar{V}_M)^2} K_0^{-2} k'^2\, dk' \times \\ & \times \left(\frac{\partial^{n+1}}{\partial \alpha^{n+1}} (\alpha^2 + k'^2)^{-1}\right)^2 \int d\Omega\, dw \int_{K_a}^{K_0} dK \sum_n b_n(\mu)\, P_n(\cos\Theta) \times \\ & \times \int d\Omega' \frac{\left(K^2 - \frac{M}{m} k'^2 + \frac{2M}{\hbar^2} \bar{E}_M\right)^{\frac{5}{2}}}{(G + \beta^2)^2} \cdot \left(\frac{\partial^{n+1}}{\partial \alpha^{n+1}} (G + \alpha^2)^{-1}\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Hier ist $d\omega$ das Raumwinkelelement der Elektronen, $K_a^2 = \frac{2M}{\hbar^2}$ $\left(|\bar{E}_n| + D + \varphi_n + \varepsilon\right)$ ist die untere Grenze der Integration über K, ε die k' entsprechende Elektronenenergie, $G = |\mathfrak{K} - \mathfrak{K}' - \mathfrak{k}'|^2$.

Eine erhebliche Vereinfachung ergibt sich aus der Tatsache, daß k' in G vernachlässigt werden kann. Dies bedeutet isotrope Streuung für die Elektronen. Infolgedessen kann die Winkelintegration über Ω leicht

* Eine Beschränkung auf das erste Glied in der Entwicklung nach $\log K_0/K$ bringt keinen großen Fehler, da eine Berücksichtigung höherer Terme in $\log K_0/K$ eine Bevorzugung kleiner Ionengeschwindigkeiten bedeutet, der Ionisationsquerschnitt aber mit fallender Geschwindigkeit schnell absinkt.

ausgeführt werden. Bei der Integration über ω (Raumwinkel der Elektronen) muß man bedenken, daß nur diejenigen Elektronen das Metall verlassen können, deren „Energiekomponente" senkrecht zur Metalloberfläche $D+\varphi_a$ (D = Breite des Leitungsbandes, φ_a Austrittsarbeit) überwiegt[10]. Setzen wir noch $\cos\Theta' = u$ und legen die Achse des Ω'-Koordinatensystems in Richtung $\mathfrak{R}$, so ist das Resultat aller dieser Integrationen:

$$\left.\begin{aligned} S(k')\,dk' &= 64\pi^2(1+\beta)\,\bar{n}_n^4\,n^*\,\lambda_S\,b_0(\mu)\,\frac{\beta^3(Z_M^*e^2)^2}{(E_i-\bar{E}_M+\bar{V}_M)^2}\times \\ &\times\frac{k'^2\,dk'}{K_0^2}\left(1-\sqrt{\frac{D+\varphi_a}{\varepsilon}}\right)\int_{K_a}^{K_0} dK\left(K^2-\frac{M}{m}k'^2+\frac{2M}{\hbar^2}\bar{E}_M\right)^{\frac{1}{2}}\times \\ &\times\left(\frac{\partial^{n+1}}{\partial\alpha^{n+1}}(\alpha^2+k'^2)^{-1}\right)^2\cdot I_n,\quad I_n=\int_{-1}^{+1}\frac{du}{(G+\beta^2)^2}\left(\frac{\partial^{n+1}}{\partial\alpha^{n+1}}(G+\alpha^2)^{-1}\right)^2. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Hier ist $G=K^2+K'^2-2KK'\cdot u$. Für $b_0(\mu)$ berechnet sich nach S. 219 und R I:

$$b_0(\mu)=f\cdot\frac{(1+\mu)^2}{\mu}, \quad (29)$$

wobei $f\approx 0{,}1$ bis $0{,}01$ je nach benutzter Näherung ist („P_n-Appr." von R I).

Das Integral über u läßt sich elementar auswerten. Das Resultat ist:

$$\left.\begin{aligned} I_0 &= 4\alpha^2\,\frac{\partial^4}{6\,\partial(\alpha^2)^3\,\partial(\beta^2)}\left\{(\beta^2-\alpha^2)^{-1}\log\frac{[\beta^2+(K-K')^2][\alpha^2+(K+K')^2]}{[\alpha^2+(K-K')^2][\beta^2+(K+K')^2]}\right\} \\ I_1 &= \alpha^{-2}I_0 \qquad I_2 = 14{,}4\,\frac{\partial^2}{\partial(\alpha^2)^2}I_0 \qquad I_3 = \alpha^{-2}\cdot 14{,}4\,\frac{\partial^2}{\partial(\alpha^2)^2}I_0 \\ I_4 &= 155\,\frac{\partial^4}{\partial(\alpha^2)^4}I_0 \quad \text{Allgemein: } I_n = p_n\cdot I_0. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Weiter gilt in guter Näherung (wegen $\alpha,\beta\ll K, K'$):

$$I_0=\frac{24\alpha^2}{3KK'}(\beta^2-\alpha^2)^{-4}\{(K-K')^{-2}-(K+K')^{-2}\}. \quad (31)$$

Übergang in die Energieskala liefert endlich als Ausdruck für *den durch die S-Elektronen* verursachten Anteil am Energiespektrum der SE:

$$\left.\begin{aligned} S^{(S)}(\varepsilon)\,d\varepsilon &= 32\cdot 64\pi^2(1+\beta)\,\bar{N}_n^4\,(p_n(\alpha^2-\beta^2)^{-4})\,n^*\,\lambda_S\,b_0(\mu)\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{\frac{1}{2}}\times \\ &\times\frac{\alpha^2\beta^3(Z_M^*e^2)^2\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{(E_i-\bar{E}_M+\bar{V}_M)^2\,E_0(\varepsilon+|\bar{E}_M|)^2}\left(\frac{\partial^{n+1}}{\partial\alpha^{n+1}}\left(\varepsilon+\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\right)^{-1}\right)^2\times \\ &\times\left(1-\sqrt{\frac{D+\varphi_\alpha}{\varepsilon}}\right)\cdot\int_{\varepsilon+|\bar{E}_M|}^{E_0}\frac{dE}{\sqrt{E}}\,(E-|E_M|-\varepsilon)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

[10] HAGSTRUM, H.D.: Phys. Rev. **89**, 244 (1953).

Mit der Substitution:

$$E = A \cdot \left(\frac{x^2+1}{x^2-1}\right)^2 \qquad A = \varepsilon + |\bar{E}_M|$$

berechnet sich das Integral über E zu:

$$\int_A^{E_0} dE \ldots = 2E_0^3\left(1 - 3\left(\frac{A}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} + 1{,}5\,\frac{A}{E_0}\right),$$

wenn man noch beachtet, daß $A/E \ll 1$ ist. Wir antizipieren den experimentellen Befund, daß die SE sich bei kleinen Energien (2 eV) häufen.

Wir müssen jetzt noch den Einfluß der P-Elektronen berücksichtigen. Hierzu braucht nur (23b) an Stelle von (23a) in Gl. (24b), S. 218 eingesetzt zu werden. Die Rechnung verläuft dann völlig analog zu der, die auf Gl. (32) führte, und hat das Resultat:

$$\left.\begin{aligned} S^{(P)}(\varepsilon)\,d\varepsilon = 128 \cdot 64\,(1+3)\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{\frac{3}{2}} n\,\lambda_S\,b_0(\mu)\,\frac{\alpha^2\beta^3(Z_M^* e^2)^2}{(E_i - \bar{E}_M + \bar{V}_M)^2} \times \\ \times\, \bar{n}_n^4\left(p_n^{(1)}(\beta^2-\alpha^2)^{-5}\right) E_0^2 \cdot \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\,d\varepsilon}{(\varepsilon + |\bar{E}_M|)^2}\left(1 - \sqrt{\frac{D+\varphi_a}{\varepsilon}}\right) \times \\ \times \left(1 - 3\left(\frac{A}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} + 1{,}5\,\frac{A}{E_0}\right)\left[\frac{\partial^r}{\partial\alpha^n}\left(\varepsilon^2 + \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\right)^{-2}\right]^2 \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

mit:

$$p_1^{(1)} = 1; \quad p_2^{(1)} = \alpha^{-2}; \quad p_3^{(1)} = \frac{54}{7}\,\frac{\partial^2}{\partial(\alpha^2)^2}; \quad p_4^{(1)} = \frac{54}{7\alpha^2}\,\frac{\partial^2}{\partial(\alpha^2)^2}.$$

Die anderen Größen haben dieselbe Bedeutung wie in (32). Fassen wir jetzt — nach (25), S. 218 — (32) und (33) zusammen, so erhalten wir nach einfacher Rechnung für *das Spektrum der SE der verschiedenen Alkalien* mit den Abkürzungen:

$$a = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} \qquad b = \frac{\hbar^2\beta^2}{2m}$$

$$P(\varepsilon) = \left(1 - \sqrt{\frac{D+\varphi_a}{\varepsilon}}\right)(\varepsilon + |\bar{E}_M|)^{-2} \cdot \left(1 - 3\left(\frac{A}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} + 1{,}5\,\frac{A}{E_0}\right)$$

$$A = \varepsilon + |\bar{E}_M| \qquad 128 \cdot (1+3)\,n^*\,\lambda_S\,b_0(\mu)\,\frac{(Z_M^* e^2)^2 E_0^2}{(E_i - \bar{E}_M + \bar{V}_M)^2} = \mathfrak{S}$$

Das Li-Spektrum:

$$n = 0$$

$$S_{\mathrm{Li}}(\varepsilon)\,d\varepsilon = 128 \cdot \mathfrak{S} \cdot \frac{a^5 b^{\frac{3}{2}}}{(b-a)^4}\,\frac{1}{(\varepsilon+a)^4}\,P(\varepsilon)\,d\varepsilon. \quad (34a)$$

Das Na-Spektrum:

$$n = 1$$

$$\left.\begin{aligned} S_{\mathrm{Na}}(\varepsilon)\,d\varepsilon = 14{,}2\,\mathfrak{S} \cdot \frac{a^5 b^{\frac{3}{2}}}{(b-a)^4}\,\frac{1}{(\varepsilon+a)^4} \times \\ \times \left[\left(1 - \frac{4a}{\varepsilon+a}\right)^2 + \frac{24a^2}{b-a}\,\frac{\varepsilon}{(\varepsilon+a)^2}\right] P(\varepsilon)\,d\varepsilon. \end{aligned}\right\} \quad (34b)$$

Das K-Spektrum:

$$n = 2$$

$$\left.\begin{aligned} S_K(\varepsilon)\,d\varepsilon = 10^4 \cdot \mathfrak{S} \cdot \frac{a^7 b^{\frac{3}{2}}}{(b-a)^5} \frac{1}{(\varepsilon+a)^6} \times \\ \times \left[\frac{a^2}{b-a}\left(1-\frac{2a}{\varepsilon+a}\right)^2 + 6\cdot 10^{-4}\,\varepsilon\left(1-\frac{6a}{\varepsilon+a}\right)^2\right] P(\varepsilon)\,d\varepsilon. \end{aligned}\right\} \quad (34c)$$

Das Rb-Spektrum:

$$n = 3$$

$$\left.\begin{aligned} S_{Rb}(\varepsilon)\,d\varepsilon = 2{,}44\cdot 10^3\,\mathfrak{S} \cdot \frac{a^{11} b^{\frac{3}{2}}}{(b-a)^7} \frac{1}{(\varepsilon+a)^8} \times \\ \times \left[\varepsilon\left(1-\frac{2{,}66a}{\varepsilon+a}\right)^2 + 2{,}2\cdot 10^{-2}\frac{b-a}{a^2}(\varepsilon+a)^2 \times\right. \\ \left.\times\left(1-\frac{12a}{\varepsilon+a}+\frac{16a^2}{(\varepsilon+a)^2}\right)^2\right] P(\varepsilon)\,d\varepsilon. \end{aligned}\right\} \quad (34d)$$

Das Cs-Spektrum:

$$n = 4$$

$$\left.\begin{aligned} S_{Cs}(\varepsilon)\,d\varepsilon = 3{,}1\cdot 10^5 \cdot \mathfrak{S} \cdot \frac{a^{13} b^{\frac{3}{2}}}{(b-a)^8} \frac{1}{(\varepsilon+a)^8} P(\varepsilon)\,d\varepsilon \times \\ \times \left[\left(1-\frac{5{,}3a}{\varepsilon+a}+\frac{5{,}3a^2}{(\varepsilon+a)^2}\right)^2 + 3{,}5\cdot 10^{-11}\frac{(b-a)\,\varepsilon}{a^2} \times\right. \\ \left.\times\left(1-\frac{16a}{\varepsilon+a}+\frac{26{,}6a^2}{(\varepsilon+a)^2}\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \quad (34e)$$

In diesen Formeln bedeutet ε die Energie der Elektronen gemessen vom Grunde des Leitungsbandes. Integration über ε von $\varepsilon = D + \varphi_a$ (Vacuumnull) bis $\varepsilon = E_0$ liefert dann den totalen SE-Faktor.

5. Vergleich mit dem Experiment

Ohne Angleich irgendwelcher Parameter (wie z.B. a und b) kann man schon zwei Aussagen aus den Gln. (34) gewinnen*: 1. Der SE-Faktor γ ist proportional zu E_0^2. Dies Resultat steht in Einklang mit den Messungen[11]. 2. Der Isotopieeffekt sowohl bei konstanter Energie als auch bei konstanter Geschwindigkeit v_0 ergibt sich leicht aus der Massenabhängigkeit des in allen Gln. (34) vorkommenden Gliedes $\lambda_S\, b_0(\mu) \cdot E_0^2$. Nach (29), S. 220 und der Formel für λ_S Gl. (26, S. 219

* Daß diese beiden Aussagen sich ohne Integration des Spektrums machen lassen, liegt an der Tatsache, daß das Spektrum außerordentlich rasch mit steigender Energie abfällt und daher praktisch unabhängig von E_0 wird — natürlich bis auf den Faktor E_0^2.

[11] BRUNNEE, C.: Diss. Marburg 1956. Alle im folgenden erwähnten Messungen beziehen sich auf diese Arbeit.

(s. auch R I) ergibt sich für γ:

Bei konstanter Energie: $\gamma \sim \frac{(1+\mu)^4}{\mu}$ $\mu = \frac{M_1}{M}$.

Bei konstanter Geschwindigkeit: $\gamma \sim \frac{(1+\mu)^4}{\mu^3}$

Tabelle 1 enthält die berechneten und gemessenen Werte des Isotopieeffektes. Sie wurden in Einheiten von $\Delta M/M_{\text{Mittel}}$ angegeben.

Tabelle 1

Ion	$\Delta\gamma/\gamma\|_{E_0=\text{const}}$ experimentell	$\Delta\gamma/\gamma\|_{E_0=\text{const}}$ theoretisch	$\Delta\gamma/\gamma\|_{v_0=\text{const}}$ experimentell	$\Delta\gamma/\gamma\|_{v_0=\text{const}}$ theoretisch
Li	$-(1{,}4 \pm 0{,}2)$	$-2{,}5$	$-(0{,}3 \pm 0{,}2)$	$-0{,}6$
K	$-(1{,}2 \pm 0{,}2)$	$-1{,}8$	$+(0{,}4 \pm 0{,}2)$	$+0{,}4$
Rb	$-(1{,}2 \pm 0{,}2)$	$-1{,}2$	$+(0{,}5 \pm 0{,}2)$	$+1{,}2$

Um die restlichen Messungen (Spektrum, Absolutwert usw.) zu interpretieren, müssen die Parameter a und b angeglichen werden. Wir sind dabei folgendermaßen vorgegangen: Der Parameter a wurde für Li so gewählt, daß das experimentelle[12] und theoretische Spektrum möglichst gut übereinstimmt. Es ergab sich dabei ein Wert für a: $a_{\text{Li}} = 0{,}6\,\text{eV}$. Das Spektrum zeigt Fig. 1. Bei der Berechnung wurde noch $|\overline{E}_M| = 30\,\text{eV}$ gesetzt, ein Wert der sich aus dem Röntgenspektrum nach Siegbahn ergibt. Das Spektrum, insbesondere der Faktor $P(\varepsilon)$ (S. 221) hängt nicht sehr empfindlich von $\overline{E}_M$ ab. Der Parameter b wurde zu $b = 3{,}2$ eV bestimmt. Es liegt dann nämlich $2/\beta$ gerade in der Größenordnung des Gitterabstandes des Mo-Gitters. ($1/\beta$ ist ein Maß für den Radius der Elektronenhülle.)

Aus dem experimentell gefundenen Verhältnis $\gamma_{\text{Li}}/\gamma_{\text{Na}} = 1{,}8$ ergab sich dann durch numerische Integration der Gln. (34a) sowie (34b) ein Wert für a beim Na: $a_{\text{Na}} = 1{,}04$ eV. So wurden fortschreitend, durch Angleich an die experimentell ermittelten Quotienten zweier aufeinanderfolgender γ-Werte, die Parameter a für die verschiedenen Alkalien bestimmt. Tabelle 2 zeigt ihre Werte, sowie die aus ihnen folgenden Abschirmradien $1/\alpha = r$.

Tabelle 2

Li $a = 0{,}6$ eV	$r = 2{,}51$ Å	Na $a = 1{,}04$ eV	$r = 1{,}91$ Å
K $a = 1{,}43$ eV	$r = 1{,}63$ Å	Rb $a = 1{,}75$ eV	$r = 1{,}47$ Å
Cs $a = 1{,}62$ eV	$r = 1{,}53$ Å		

Der in den Formeln (39) auftretende Faktor $(E_i - \overline{E}_M + \overline{V}_M)^{-2}$ wurde dabei folgendermaßen abgeschätzt: $\overline{E}_M$ als mittlere Energie des zur

[12] Siehe Fußnote 11 auf S. 222.

SE-Emission hauptsächlich beitragenden Elektronenbandes wurde, wie schon gesagt, zu $\overline{E}_M = -30$ eV (gemessen vom Grunde des Leitungsbandes), $\overline{V}_M$ als mittleres Metallpotential an den Zwischengitterplätzen

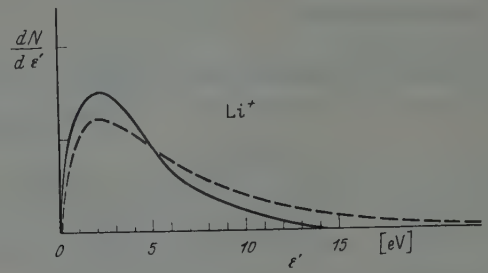


Fig. 1

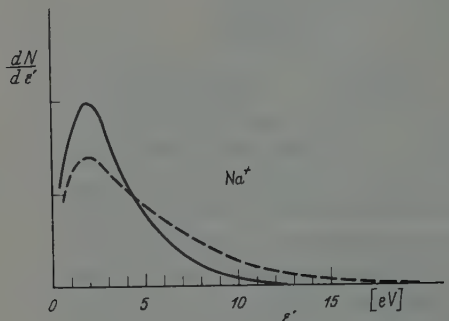


Fig. 2

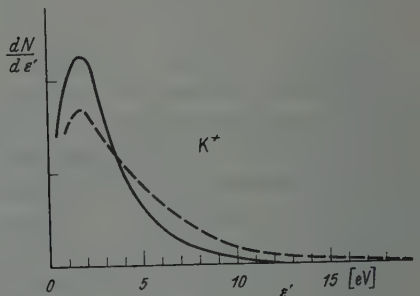


Fig. 3

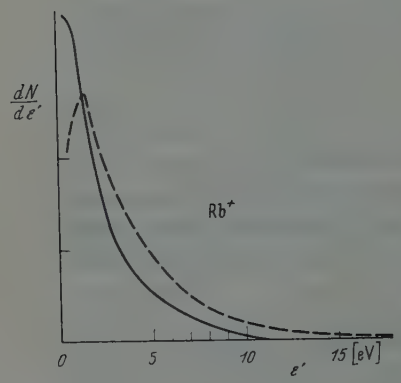


Fig. 4

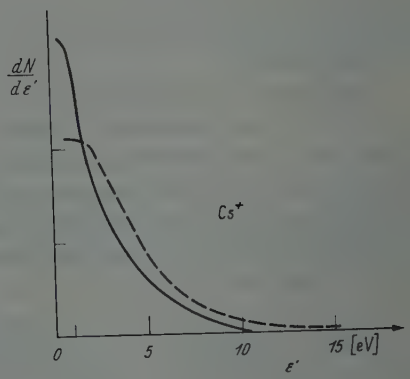


Fig. 5

Fig. 1–5. Energiespektren der SE. ——— Experimentell, – – – – theoretisch. Theoretische und experimentelle Kurven auf gleiche Fläche normiert. Die Primärenergie der Ionen beträgt in allen Fällen $E_0 = 2$ keV. Die Energie ε' der Elektronen ist hier $\varepsilon' = \varepsilon - D - \varphi_a$.

zu $\overline{V}_M = 0$ eV (ebenfalls gemessen vom Grunde des Leitungsbandes) angenommen. E_i endlich, als Eigenwert von $\varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_i)$ (s. S. 213) errechnet

sich, unter Annahme des Potentials $V = 2e^2/|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_i|$ zu $E_i = (-28{,}8/(n+1)\,r + a/2n+1)$ eV mit a und r aus Tabelle 2.

Die Werte der Abschirmradien r aus Tabelle 2 sind beträchtlich größer als diejenigen, die sich für ein *freies* Teilchen ergeben würden. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß unter Einfluß einer starken Wechselwirkung mit der Umgebung* (im Festkörper) im allgemeinen eine Aufweitung der Elektronenhüllen stattfindet[13].

Die nach den Gln. (34) berechneten *Energiespektren* der SE wurden endlich in den Fig. 1—5 mit den experimentell gefundenen Verteilungen verglichen. Man erkennt, daß die Spektren mit zunehmender Elektronenzahl der auslösenden Ionen (d.h. mit zunehmender Hauptquantenzahl $n+1$ der an der SE-Emission maßgebend beteiligten Schale immer steiler werden. Eine Ausnahme scheinen die experimentellen Verteilungen von Rb und Cs zu bilden, doch ist die Meßgenauigkeit bei den kleinen Energien ($\varepsilon' < 2$ eV) nicht sehr groß (etwa 20%).

Bei dem bisherigen Vergleich mit dem Experiment brauchte auf die Größe der beiden unbekannten Faktoren λ_S (mittlere freie Weglänge des Gitterstoßes) und Z_M^* (eff. Z, maßgebend für das Metallpotential V_M, s. S. 214) nicht eingegangen werden. Bei der Division zweier γ-Werte fallen ja diese beiden Faktoren heraus**. Nun ist es einigermaßen schwierig über den Wert z.B. von λ_S (er hängt ja nach R I von den unbekannten Parametern A und r_0 des Wechselwirkungspotentials $A/r\, e^{-r/r_0}$ für den Gitterstoß ab) bindende Aussagen zu machen. Wir können aber umgekehrt aus den experimentellen Werten für γ durch Vergleich mit der Theorie Aussagen bezüglich λ_S und Z_M^* machen. So ist z.B. für Li bei $E = 2$ keV $\gamma_{\mathrm{Li}} = 0{,}15$ (exp.). Mit $a_{\mathrm{Li}} = 0{,}6$ eV, $b = 3{,}2$ eV und $n^* = n/\mathfrak{Z}$ (n = Anzahl der Mo-Ionen pro cm, $\mathfrak{Z}$ Zahl der nächsten Nachbarn eines Fremdions ($\mathfrak{Z} = 8$), nach Gl. (7), S. 215 ist ja die ganze Umgebung am Ionisationsprozeß beteiligt!) ergibt sich dann:

$$\gamma = 0{,}15 = 1{,}55 \cdot 10^7 \cdot \lambda_S \cdot b_0(\mu)\,(Z_M^*)^2.$$

Mit $b_0(\mu) \approx 10^{-2}$ folgt $\lambda_S \cdot (Z_M^*)^2 = 100$ Å, ein Wert, der nicht unvernünftig erscheint. Für die „Eindringtiefe" (λ_S) der Fremdionen haben wir dann $\lambda_S \leqq 100$ Å unter der Annahme, daß Z_M^* nicht kleiner als 1 ist, eine Annahme, die sicher erfüllt ist.

---

* Handelt es sich doch hier um die verhältnismäßig stark gestörten mittleren Bänder.

** Dies gilt natürlich nur für den massenunabhängigen Teil von λ_S, nämlich für $1/r_0^4 A^2$ [s. RI und Gl. (26), S. 219] von dem angenommen wurde, daß er nur schwach von der Ionenart abhängt, eine Annahme, die nicht ganz ungerechtfertigt erscheint, im Hinblick auf die Tatsache, daß r_0 und A „gegenläufig" sind, d.h. A mit wachsender Ordnungszahl steigt, dagegen r mit wachsender Ordnungszahl sinkt.

[13] Siehe z.B. den Artikel von Slater: The Electronic Structure of Solids. In Flügges Handbuch für Physik, Bd. XIX, S. 71. Berlin: Springer 1956.

Herrn Professor WALCHER danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle für ein Stipendium danken.

Anhang I

Die im Text S. 214 erwähnte Relation:

$$\langle \varphi_i | V - V_G^n | \psi_n \rangle \ll 1$$

folgt sehr einfach aus den Definitionsgleichungen für φ_i und ψ_n sowie der Beziehung (4), S. 214:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathfrak{r}} + V_G^n\right)\psi_n = E_0\,\psi_n, \tag{a}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathfrak{r}} + V\right)\varphi_i = E_i\,\varphi_i, \tag{b}$$

$$\langle \varphi_i\,\psi_n \rangle \ll 1. \tag{c}$$

Multiplikation von (a) mit φ_i und von (b) mit ψ_n, sowie Integration über $\mathfrak{r}$, Beachtung der Hermitizität von $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathfrak{r}}$ und Vernachlässigung von $\langle \varphi_i\,\psi_n \rangle$ wegen (c) liefert unmittelbar die behauptete Beziehung.

Anhang II

Der Beweis der Gl. (18), S. 216 verläuft folgendermaßen: Es ist:

$$\mathfrak{F}(\mathfrak{k}) = \sum_{N,\,M} e^{i(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}'-\mathfrak{r}',\,\mathfrak{r}_N-\mathfrak{r}_M)} \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_N \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_M.$$

Definieren wir die Achsen des Elementarvolumens Δ durch $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ (also $\Delta = (\mathfrak{a}_1, [\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3])$, so haben wir mit $\zeta_i = (\mathfrak{k}\mathfrak{a}_i)$:

$$\int \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_N \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_M\, d^3\mathfrak{k} = \frac{1}{\Delta}\int_{-\pi}^{+\pi} \cos \sum_i x_i^{(N)}\zeta_i \cdot \cos \sum_i y_i^{(M)}\zeta_i\, d^3\zeta_i$$

mit:

$$(\mathfrak{k}\mathfrak{r}_N) = \sum_i x_i^{(N)}, \qquad \zeta_i\,(\mathfrak{k}\mathfrak{r}_M) = \sum_i y_i^{(M)}\zeta_i.$$

Wegen $\mathfrak{r}_N = \sum_i x_i^{(N)}\zeta_i$ entsprechend $\mathfrak{r}_M$ sind also die $x_i^{(N)}$ und $y_i^{(M)}$ ganze Zahlen. Die Integration über $\mathfrak{k}$ bzw. ζ_i liefert:

$$\int \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_N \cos \mathfrak{k}\mathfrak{r}_M\, d^3\mathfrak{k} = \frac{1}{\Delta}\left\{\prod_{i=1}^{3} \frac{\sin \pi\,(x_i^{(N)} + y_i^{(M)})}{x_i^{(N)} + y_i^{(M)}} + \right.$$

$$\left. + \prod_{i=1}^{3} \frac{\sin \pi\,(x_i^{(N)} - y_i^{(M)})}{x_i^{(N)} - y_i^{(M)}}\right\}$$

Damit ergibt sich:

$$\int \mathfrak{F}(\mathfrak{k})\, d^3\mathfrak{k} = \frac{1}{\Delta} \sum_{N,M} e^{i\,\mathfrak{R}-\mathfrak{R}'-\mathfrak{r}',\mathfrak{r}_N\ \mathfrak{r}_M} \cdot (P_+ + P_-)$$

$$P_+ = \prod_{i=1}^{3} \frac{\sin \pi\,(x_i^{(N)} + y_i^{(M)})}{x_i^{(N)} + y_i^{(M)}} \qquad P_- = \prod_{i-1}^{3} \frac{\sin \pi\,(x_i^{(N)} - y_i^{(M)})}{x^{(N)} - y_i^{(N)}} \,.$$

Bei einer festen Kombination von N und M verschwindet P_+ offenbar dann, wenn $x_i^{(N)} \neq 0\ x_i^{(M)} \neq 0$. P_- verschwindet dann nicht, wenn $x_i^{(N)} = y_i^{(M)}$ oder $N = M$ ist. Also:

$$P_+ = \pi^3\, \delta_{00} \qquad P_- = \pi^3\, \delta_{NM}\,,$$

woraus unmittelbar die Gl. (18), S. 216 folgen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 228—240 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zur Energieverteilung der von Protonen in Gasen ausgelösten Sekundärelektronen

Von

Erich Blauth

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Juli 1956)

Es wurden die Spektren der Sekundärelektronen aufgenommen, die durch Protonen von 49, 11,8 und 8,8 keV unter einem Winkel von 54,5° in Gasen ausgelöst werden. Die 49 keV-Kurven haben bei etwa 20 bis 30 eV Elektronenenergie eine Aufwölbung, die mit der Energiewinkelbeziehung für den Stoß Proton—ruhendes Elektron gedeutet wird. Der steile Abfall der Spektren zu höheren Elektronenenergien stimmt qualitativ mit einer Theorie von Fermi überein. Es ergibt sich für einen bestimmten Energiebereich: $f(U) \sim U^{-\beta \cdot \beta}$ nimmt Werte im Bereich von etwa 3 bis über 4 an. Die nach dem Energie- und Impulssatz berechnete maximale Energieabgabe ($\Delta T_{\max}$) eines Protons an ein Sekundärelektron wird mit den experimentellen „Anstiegspunkten" der Spektren verglichen. Letztere lassen sich mit der Energie der Protonen und der Elektronenanordnung im gestoßenen Atom in Zusammenhang bringen. Über $\Delta T_{\max}$ hinaus zeigen die 11,8 und 8,8 keV-Spektren besonders bei H_2, N_2 und Kr einen Wiederanstieg, der beim H_2 bei etwa 400 eV über ein Maximum geht.

1. Einleitung

Stößt ein Proton mit der Masse M und der kinetischen Energie E_p mit einem ruhenden Elektron mit der Masse m, so erhält das letztere nach dem Energie- und Impulssatz die kinetische Energie

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= 4\frac{\mu}{m+M} E_p \cos^2\Theta \\ \mu &= \frac{mM}{m+M}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Θ ist der Winkel, den der Impulsvektor des Elektrons mit dem ursprünglichen Impulsvektor des Protons einschließt.

Die maximale Energieübertragung findet beim zentralen Stoß statt.

genähert:

$$\left.\begin{aligned} T_{1\max} &= \frac{4\mu}{m+M} E_p \\ T_{1\max} &= 4\frac{m}{M} E_p. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Es hat sich gezeigt (Chr. Gerthsen [1]), daß bei relativ langsamen Protonen die Geschwindigkeit der Elektronen im Atom für den Stoßvorgang zu berücksichtigen ist.

[1] Gerthsen, Chr.: Z. Physik **36**, 540 (1926).

Das Proton habe vor dem Stoß den Impuls $M\vec{V}$, das Elektron $\vec{m v}$. Der Winkel, den die beiden Vektoren einschließen, sei Ψ. u sei die Geschwindigkeit des Elektrons nach dem Stoß. Θ sei der Winkel, den seine Bahn mit der ursprünglichen Bahn des Protons einschließt. Mit $m \ll M$ und $\frac{m}{M} v \cos(\Psi - \Theta) \ll V \cos\Theta$ folgt für die Geschwindigkeit u:

$$u = V\cos\Theta + \sqrt{V^2\cos^2\Theta - 2vV\cos\Psi + v^2}. \tag{3}$$

Für die kinetische Energie ΔT des Sekundärelektrons ergibt sich, wenn E_n die Ionisierungsarbeit des gestoßenen Atoms und $\frac{1}{2} \cdot M V^2 = E_p$ ist:

$$\left.\begin{aligned}\Delta T = \tfrac{1}{2} m u^2 - E_n = 2\,\frac{m}{M} E_p \cos^2\Theta - 2\cos\Psi \sqrt{E_n \frac{m}{M} E_p} + \\ + 2\sqrt{\frac{m}{M} E_p \cos^2\Theta}\sqrt{\frac{m}{M} E_p \cos^2\Theta + E_n - 2\cos\Psi \sqrt{E_n \frac{m}{M} E_p}}.\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die maximal übertragbare kinetische Energie folgt für $\Psi = \pi$ und $\Theta = 0$:

$$\Delta T = 4\,\frac{m}{M} E_p + 2\sqrt{E_n}\sqrt{4\,\frac{m}{M} E_p}. \tag{5}$$

Das Spektrum der Sekundärelektronen war für die vorliegende Arbeit mit verschiedenen Protonenenergien und verschiedenen Gasen aufzunehmen.

2. Meßmethode

Das im folgenden beschriebene lichtstarke elektrostatische Spektrometer wurde von Herrn Professor Dr. Chr. Gerthsen angegeben.

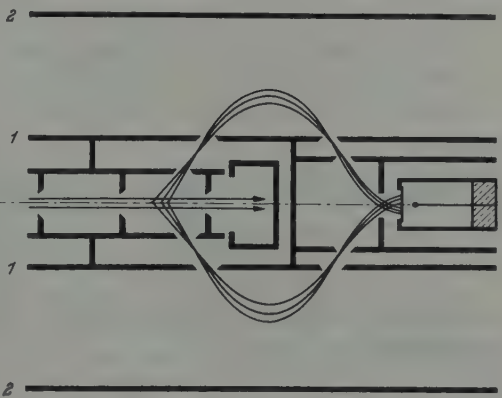


Fig. 1. Elektrostatisches Sekundärelektronenspektrometer (nicht maßstäblich)

Ein monochromatischer Protonenstrahl verläuft in der Achse eines Zylinderkondensators (Fig. 1) und löst im Gas Sekundärelektronen aus*. Die in einem bestimmten Volumenelement unter dem Winkel Θ gegen die Strahlachse austretenden Sekundärelektronen gelangen durch zwei Ringblenden aus dem feldfreien Raum im Innern des Zylinders *1* in das elektrische Feld zwischen den Zylindern *1* und *2*. Hier beschreiben sie

* Der Druck des Gases ist stets so niedrig gewählt, daß die mittlere freie Weglänge der Sekundärelektronen bis zum Mehrfachen größer ist als die Spektrometerabmessungen.

parabelähnliche Bahnen und treffen dann auf den inneren Zylinder 1. Der Auftreffpunkt eines Elektrons ist eine Funktion seiner Energie. Das hat zur Folge, daß nur die Elektronen eines kleinen Energiebereiches durch ein zweites Ringblendensystem in das Innere des ersten Zylinders gelangen. Hier werden sie durch eine Lochblendenlinse nachbeschleunigt und auf ein Zählrohrfenster fokussiert, das sie durchdringen können.

Durch die Wahl des Winkels Θ ist für die zum Nachweis gelangenden Elektronen erreicht, daß sie bei maximaler Flugweite eine Richtungsfokussierung erfahren. Bei den gewählten Apparaturabmessungen ist die Energie der Sekundärelektronen in Elektronenvolt zahlenmäßig gleich der Potentialdifferenz zwischen Zylinder *1* und *2* in Volt.

3. Dispersion und Auflösungsvermögen des Energiespektrometers

Aus der Berechnung des Energiespektrometers[2] folgt für die Flugweite W eines Elektrons der Energie eU_0 bei der Analysatorspannung U:

$$\left.\begin{aligned} W = 2r_1 \frac{U_0}{U} \ln \frac{r_2}{r_1} \exp\left[\frac{U_0}{U} \ln \frac{r_2}{r_1} \sin^2\Theta\right] \cdot \sin 2\Theta \times \\ \times \left\{1 - \frac{1}{3} \frac{U_0}{U} \ln \frac{r_2}{r_1} \sin^2\Theta + - \cdots\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Mit

$$\mathfrak{W} = W/r_1$$

$$\mathfrak{r} = r_2/r_1$$

$$\lambda = \frac{U_0}{U} \ln \frac{r_2}{r_1}$$

folgt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{W} = 2\lambda \exp\left[\lambda \sin^2\Theta\right] \sin 2\Theta \cdot \left\{1 - \frac{1}{3}\lambda \sin^2\Theta + \right. \\ \left. + \frac{1}{10}\lambda^2 \sin^4\Theta - \frac{1}{42}\lambda^3 \sin^6\Theta + \frac{1}{216}\lambda^4 \sin^8\Theta - \frac{1}{1320}\lambda^5 \sin^{10}\Theta + \cdots\right\} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

λ wurde aus technischen Gründen gleich 1 gewählt und die Apparatur so dimensioniert, daß

$$\ln r_2/r_1 = 1$$

ist.

Die Dispersion ist gleich $(dW/dE)_{U=\text{const}}$.

Wegen $\lambda = U_0/U \sim E$ folgt aus Gl. (7)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \lambda} = \frac{1}{\lambda}\mathfrak{W} + \mathfrak{W}\sin^2\Theta - 2\lambda e^{\lambda \sin^2\Theta} \sin 2\Theta \times \\ \times \left\{\frac{1}{3}\sin^2\Theta - \frac{1}{5}\lambda \sin^4\Theta + \frac{1}{14}\lambda^2 \sin^6\Theta - \frac{1}{54}\lambda^3 \sin^8\Theta + \cdots\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

[2] GREMMELMAIER, R.: Diss. Karlsruhe 1952.

Für $\lambda = 1$, $\Theta = 54{,}5°$ und $r_1 = 22$ mm wird

$$\partial W/\partial U \approx 100\,\text{mm}/U\,[\text{V}]. \tag{9}$$

Für das Auflösungsvermögen ergibt sich

$$E/\Delta E = U/\Delta U \approx 100/\Delta W. \tag{10}$$

Die Ringspalte sind zusammen $2 \times 0{,}3$ mm breit. Das reziproke Auflösungsvermögen ist damit

$$\Delta U/U \approx 0{,}6\%. \tag{11}$$

Um die wahre Energieverteilung $f(U)$ der Sekundärelektronen zu erhalten, muß man die Dispersion des Analysators beachten.

Es ist

$$f(U) = \Delta N(U)/\Delta U. \tag{12}$$

Nach Gl. (10) ist

$$\Delta U = \Delta W \cdot U/100.$$

Für die Verteilungsfunktionen folgt daraus

$$f(U) = 100/\Delta W \cdot \Delta N(U)/U. \tag{13}$$

4. Versuchsanordnung

Fig. 2 zeigt die Apparatur. Die Zeichnung ist schematisch und nicht maßstäblich. Eine Hochfrequenzionenquelle mit einer dreistufigen Nachbeschleunigung liefert den Protonenstrahl. Die Hochspannungsanlage ist primärseitig stabilisiert. Die HF-Entladung wird von einem 150 MHz-Sender (2 Röhren LS 180) gespeist. Um Überschläge der an die Ionenquelle gelegten Gleichspannung in den Sender zu vermeiden, wird die HF-Leistung durch einen Übertrager, der sich im Hochvakuum befindet, der Entladung zugeführt. Die Linsenpotentiale der Nachbeschleunigung werden an einem Spannungsteiler abgegriffen.

Durch das Magnetfeld M werden die Protonen von den übrigen Ionen getrennt und zugleich monochromatisiert. Nach Verlassen des Magnetfeldes durchlaufen die Protonen eine Strecke von 76 cm bis zum Energiespektrometer.

Um Störungen der Elektronenbahnen zu vermeiden, sind das Spektrometer und seine nahe Umgebung eisenfrei gehalten. Das magnetische Erdfeld wird mit einer Helmholtz-Spule kompensiert. Das Streufeld des Monochromatormagneten ist am Ort des Spektrometers klein gegen das Erdfeld.

Der parallele Protonenstrahl wird von einer Blende aus Aluminiumfolie auf 2 mm Durchmesser begrenzt. Dahinter folgen zwei weitere Blenden mit schwach zunehmendem Durchmesser. Sie sollen die am Rand der ersten Blende ausgelösten Sekundärelektronen zurückhalten.

Der Auffänger für die Protonen liegt gegenüber dem geerdeten inneren Zylinder auf einem Potential von etwa $+110$ V. Dadurch werden die im Auffänger ausgelösten langsamen Sekundärelektronen zurückgehalten. Der Durchgriff des Auffängerpotentials in das wirksame Volumen beträgt nach einer Messung im elektrolytischen Trog einige 10^{-4} und kann daher vernachlässigt werden.

Die in das Spektrometer gelangte Protonenmenge wird mit Hilfe eines Elektrometers an der Aufladung eines Kondensators gemessen.

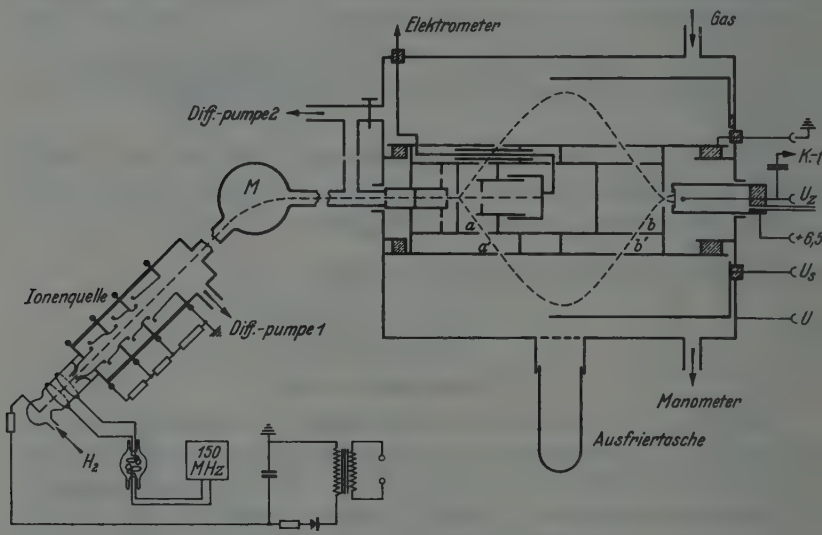


Fig. 2. Versuchsanordnung (schematisch)

Die Ringblenden a und a' von je 0,3 mm Breite lassen Elektronen durch, die das wirksame Volumen unter einem Winkel von 54,5° gegen die Richtung des Protonenstrahls verlassen haben. Mit einem Winkelbereich von $2 \cdot \Delta\Theta = 31'$ ergibt sich ein Raumwinkel

$$\Delta\Omega \approx 4{,}6 \cdot 10^{-2},$$

in den die Elektronen eintreten. Da der innere Zylinder senkrecht zu den Spalten 4 Stege von je 5,5 mm Breite trägt, ist der korrigierte Raumwinkel

$$\Delta\Omega' \approx 3{,}9 \cdot 10^{-2}.$$

Die beiden wesentlichen Zylinder des Spektrometers haben die Radien: $r_1 = 22$ mm und $r_2 = 60$ mm.

Die maximale Flugweite der Elektronen ergibt sich zu $W_m \approx 66$ mm. Der innere Zylinder ist 243 mm lang, so daß die Randstörungen zu vernachlässigen sind. Dies wurde unter anderem durch Messungen im elektrolytischen Trog sichergestellt.

Elektronen, deren Energie größer ist als das 1,4fache der gerade zu zählenden, treffen auf den äußeren Zylinder. Sie lösen dort Elektronen aus, die zum Teil durch die Ringblenden b, b' mit zum Nachweis kommen. Durch Einführung eines Zwischenzylinders, der auf einem seinem Radius entsprechenden Potential U_s liegt, wird diese Störung stark herabgesetzt*.

Durch die Ringblende b und b' gelangen die ordentlichen Sekundärelektronen wieder in den inneren Zylinder. Eine Lochblendenlinse beschleunigt sie auf 6,5 keV und fokussiert sie auf das Eintrittsfenster des Zählrohres. Die Beschleunigungslinse arbeitet einwandfrei bis zu Sekundärelektronenenergien von 500 bis 600 eV. Bei höheren Energien können Fehler durch am Rand der Lochblende ausgelöste Elektronen auftreten. Bis zu etwa 850 eV wurden jedoch keine merklichen Störungen beobachtet.

Die Bohrung für das Zählrohrfenster hat 6 mm Durchmesser. Sie ist mit einem etwa $^5/_{100}$ mm dicken fein gelochten Träger für die Zaponlackfolie von etwa 200 mμ Dicke abgedeckt. Der Träger sperrt etwa 50% der vollen Fensteröffnung.

Der $^1/_{10}$ mm dicke Zählrohrdraht trägt an seinem dem Fenster zugekehrten Ende eine Stahlkugel, die sich schnell und sauber durch eine kurzdauernde Bogenentladung in H_2 zusammenschmelzen läßt (Fig. 3).

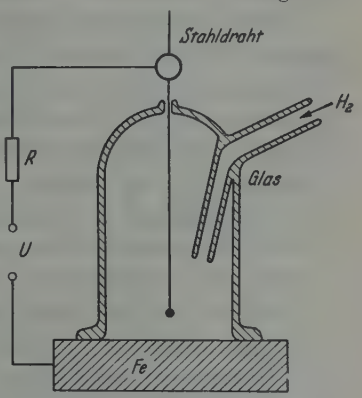


Fig. 3. Vorrichtung zum Anschmelzen von Stahlkugeln an Zählrohrdrähte

Die Argon-Alkoholfüllung des Zählrohres hat einen Druck von 35 bis 40 Torr. Bei einer Nachbeschleunigung mit 6,5 kV werden die Elektronen in der Zählrohrfolie nicht merklich absorbiert[3, 4].

Für die Nachbeschleunigungs- + Zählrohrspannung wurde ein stabilisiertes von einem HF-Generator gespeistes Hochspannungsgerät gebaut.

Die Zählrohrimpulse werden über einen speziellen Trennkondensator (wegen der hohen Nachbeschleunigungs- und Zählrohrspannung) einem Kathodenfolger zugeführt, von dem sie über ein Koaxialkabel zum Untersetzer kommen. Das Zählrohr und alle mit ihm zusammenhängenden Geräte und Leitungen sind abgeschirmt.

* Das Spektrometer kann durch die Einführung von zwei elektrisch schwach leitenden Ringscheiben zwischen Zylinder 1 und 2 verbessert werden. Die Ringscheiben geben einen Spalt frei, durch den die ordentlichen Elektronenbahnen führen. Die Spaltkanten müssen metallische Leitfähigkeit haben. Sie werden durch einen passenden Widerstand verbunden (K. Ulmer).

[3] Backus, J.: Phys. Rev. **68**, 59 (1945).

[4] Schneider, G.: Ann. d. Phys. **11**, 357 (1931).

Die Spannung für den äußeren Zylinder des Spektrometers wird an Anodenbatterien abgegriffen.

Der Druckmessung dienen ein MACLEOD-Manometer und ein Quarzfadenmanometer mit stationärer Anzeige[5]. Ohne die Gasdurchströmung für Ionenquelle und Spektrometer zeigte das Quarzfadenmanometer einen Druck von einigen 10^{-5} Torr an. Dabei ist die Pumpleitung gedrosselt und die Ausfriertasche mit flüssiger Luft gekühlt.

5. Meßergebnisse

Die Sekundärelektronenzahlen beziehen sich auf $1{,}19 \cdot 10^{14}$ Protonen, die durch das wirksame Volumen gegangen sind.

Es wurden etwa 1000 bis zu mehreren tausend Elektronen für einen Meßpunkt gezählt. Beim Untergrund waren es meist nur einige hundert Teilchen. An Punkten geringer Intensität konnte die gemessene Teilchenzahl unter hundert sinken.

Der Nulleffekt des Zählrohres ($\sim$10 Imp./min) wurde vor und nach der Messung bestimmt und von den Teilchenzahlen abgezogen. Die Aufnahme eines Meßpunktes dauerte etwa 2 Minuten.

Fig. 4 zeigt für Wasserstoff und Stickstoff die Energieverteilung der Sekundärelektronen bei einer Protonenenergie von 49 keV. Abszisse ist die Energie der Sekundärelektronen, Ordinate ist $\Delta N/U$. Die Verteilungsfunktion $f(U)$ ist $\Delta N/U$ proportional Gl. (13). Die Ähnlichkeit der beiden Kurven ist auffallend. Nach einem fast konstanten Verlauf bei höheren Elektronenenergien steigen sie ab den durch Pfeile markierten Stellen steil an (Anstiegspunkte). In einem begrenzten Energiebereich läßt sich der Anstieg beschreiben durch

$$f(U) \sim U^{-4{,}3}.$$

Bei etwa 10 bis 60 V zeigen beide Kurven eine Aufwölbung. Sie ist im Bereich über 10 V nicht mehr zu finden, wenn die Protonenenergie auf 11,8 keV herabgesetzt wird (Fig. 4).

Neu ist bei den 11,8 keV-Kurven für Wasserstoff und Stickstoff ein Wiederanstieg der Energieverteilung ab den durch Pfeile gezeichneten Stellen zu höheren Elektronenenergien. Beim Wasserstoff zeigt sich ein breites Maximum bei 400 V. In Fig. 4 ist der Untergrund nur für die 11,8 keV-Protonen eingetragen.

Fig. 5 enthält die Messungen an Krypton und wiederum an Wasserstoff für eine Protonenenergie von 11,8 keV. Beim Wasserstoff wiederholt sich wie in Fig. 4 der Wiederanstieg des Spektrums zu höheren

[5] ZIEGLER, B.: Phys. Verh. **3** (1952).

Elektronenenergien mit dem Maximum bei etwa 400 eV. Die Kryptonkurve hat bei 250 V ein Minimum, um danach im ganzen der Messung zugänglichen Energiebereich anzusteigen.

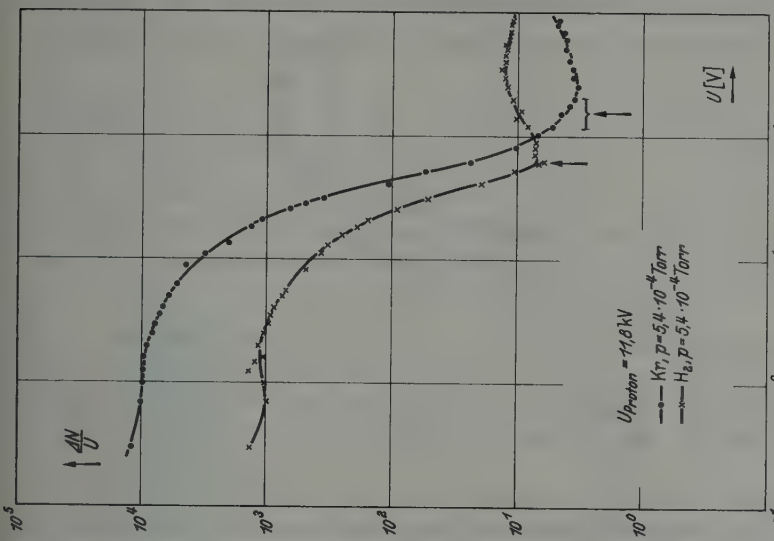


Fig. 5. Energiespektrum der Sekundärelektronen (U_{Proton} = 11,8 kV, Kr und H_2)

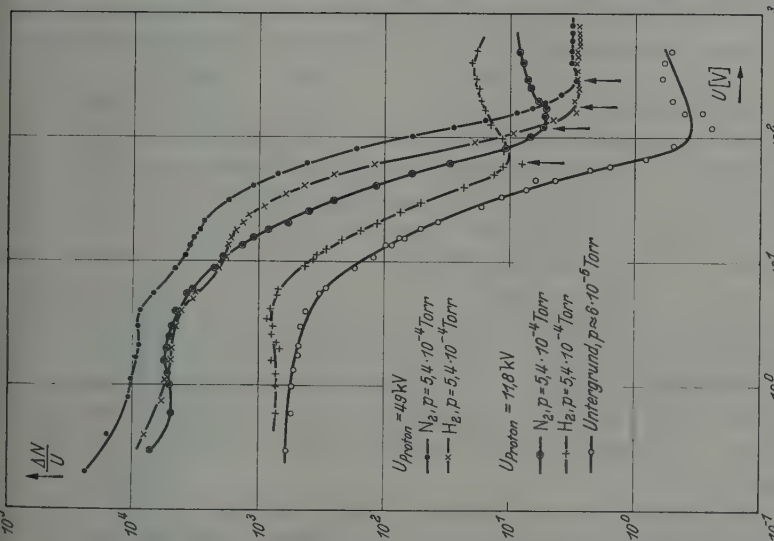


Fig. 4. Energiespektrum der Sekundärelektronen (U_{Proton} = 4,9 kV, N_2 und H_2; U_{Proton} = 11,8 kV, N_2 und H_2)

Fig. 6 zeigt die Energiespektren der Sekundärelektronen aus Helium und Argon bei der Protonenenergie von 11,8 keV.

Fig. 7 gibt Messungen an Wasserstoff und Krypton sowie den zugehörigen Untergrund wieder. Die Protonen hatten eine Energie von

8,8 keV. Maximum und Minimum der beiden Kurven weichen nicht merklich von denen in Fig. 5 ab.

Fig. 5 und 7 zeigen, daß sich beim Krypton im Gegensatz zum Wasserstoff ein Anstiegspunkt nicht so gut definieren läßt. In solchen

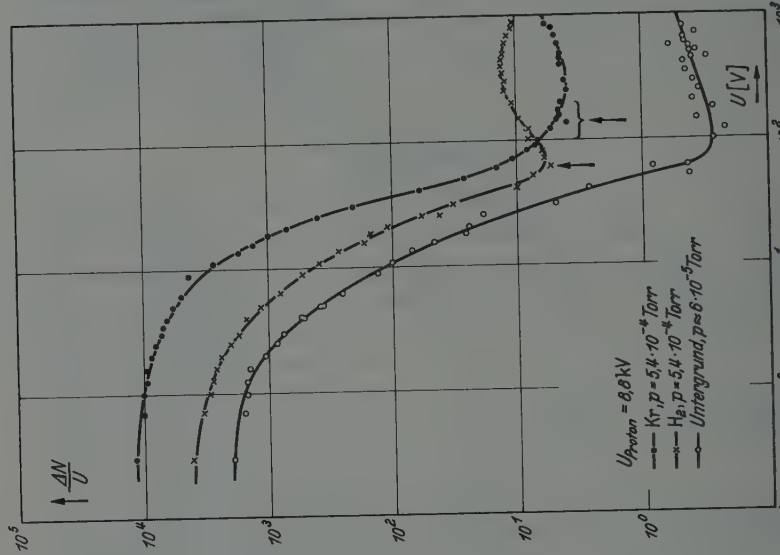


Fig. 7. Energiespektrum der Sekundärelektronen (U_{Proton} = 8,8 kV, Kr und H_2)

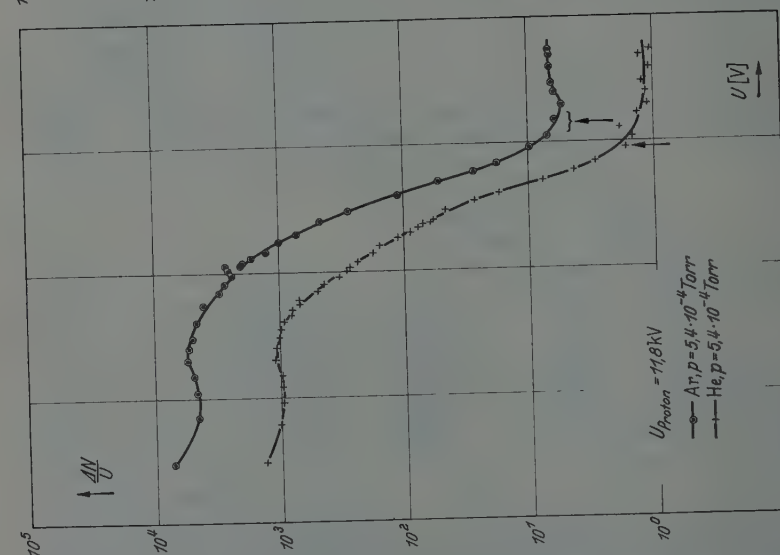


Fig. 6. Energiespektrum der Sekundärelektronen

Fällen ist in den Fig. 5—7 über den Pfeil eine Klammer gezeichnet. Entsprechend der Breite und Lage der Klammer erscheinen in Tabelle 1 zwei Werte.

Tabelle 1. *Verhältnis der aus den Messungen extrapolierten zu den nach Gl.* (5) *berechneten Sekundärelektronenenergien an den Anstiegspunkten der Sekundärelektronenspektren für verschiedene Protonenenergien und Gase*

keV	Gase					
	H_2	He	N_2	Ne	Ar	Kr
49	0,95	0,96	1,48	1,48	1,59	1,63—1,9
22,3	—	—	1,64	—	—	—
11,8	0,99	1,18	1,82	—	1,82—2,58	1,89—3,14
8,8	1,11	—	—	—	—	1,93—3,85

6. Diskussion

a) Die Anstiegspunkte. Die aus dem Energie- und Impulssatz gewonnene Gl. (5) ergibt für den Ionisierungsprozeß

$$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$$

die maximal beim zentralen Stoß von einem Proton an ein Sekundärelektron übertragbare kinetische Energie.

Die Anstiegspunkte der Sekundärelektronenspektren des Wasserstoffs zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Maximalenergien (Tabelle 1).

Bei schwereren Gasen wird das Verhältnis der aus der Messung extrapolierten Energie am Anstiegspunkt zu der berechneten Energie am Anstiegspunkt mit wachsender Ordnungszahl Z stets zunehmend größer als 1 (Tabelle 1). Mit abnehmender Protonenenergie wächst das genannte Verhältnis besonders bei schweren Gasen ebenfalls.

Deuten läßt sich das Verhalten bei konstanter Protonenenergie mit dem Hinweis auf die bei schweren Gasen mögliche Begegnung des Protons mit Elektronen verschiedener azimutaler Quantenzahl l. Ein Elektron mit kleinem l kann auf seiner elliptischen Bahn, die es in größere Kernnähe führt, durch den Stoß mit einem Proton mehr Energie erhalten als ein Elektron auf der entsprechenden Kreisbahn ($l = n - 1$, n = Hauptquantenzahl).

Für die Zunahme des Verhältnisses mit abnehmender Protonenenergie mag eine kleine Impulsaufnahme des Atomkerns verantwortlich sein.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Folge der durch l unterschiedenen Elektronen einer Schale zu der mit zunehmender Ordnungszahl der Gase auftretenden Abnahme der Krümmung in der Umgebung des Anstiegspunktes führt.

b) Die Aufwölbung der 49 keV-Kurven (Fig. 4) bei etwa 20 bis 30 eV findet ihre Erklärung durch die Energie-Winkel-Beziehung für ein vor dem Stoß ruhendes Sekundärelektron [Gl. (1)]. Bei 49 keV erhält das Sekundärelektron etwa 20 eV. Dadurch, daß die Geschwindigkeit des Elektrons in Rechnung gesetzt werden muß, verbreitert sich dieser Wert in einen Bereich.

Ein Proton von 11,8 keV kann ein ruhend gedachtes Elektron nicht vom H_2- oder N_2-Molekül lösen, wenn es in den Winkelbereich $\Theta \pm \Delta\Theta$ gelangen soll. Unter Beachtung der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner kommt man zu Sekundärelektronenenergien von 0 bis etwa 30 eV. Eine deutlich abgesetzte Aufwölbung des Spektrums ist nicht mehr zu erwarten.

c) Der Exponent des Anstieges der Spektren zu kleinen Energien. Von H. A. BETHE[6] stammt eine Theorie, die im Bereich der BORNschen Näherung die Energieverteilung der Sekundärelektronen integriert über den Streuwinkel ergibt. Danach gilt für einen bestimmten Energiebereich:

$$\left.\begin{aligned} f(U) &\sim U^{-\beta} \\ \beta &= 1{,}92. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Die Arbeit von R. GREMMELMAIER[7]: „Über die Energieverteilung gestreuter Elektronen" ergibt aus Messungen an Wasserstoff und Xenon für eine Energie der Primärelektronen von jeweils 206 eV für den Exponenten β den Wert 2,1. Der gleiche Exponent folgt aus einer Messung an Xenon mit Primärelektronen von 1080 eV. Der Winkel war wie in der vorliegenden Arbeit mit 54,5° fest vorgegeben. Die Übereinstimmung zwischen der Theorie von BETHE und den Ergebnissen von GREMMELMAIER ist gut.

Tabelle 2. *Exponent β, der den steilen Anstieg der Spektren beschreibt nach der Gleichung*

$$f(U) \sim U^{-\beta}. \qquad (14)$$

Gas	Protonenenergie keV	β	Gültigkeitsbereich
H_2	49	4,3	45—130 eV
N_2	49	4,35	55—180 eV
N_2	22,3	4,25	50—150 eV
H_2	11,8	2,7	14— 55 eV
H_2	11,8	3,15	20— 60 eV
He	11,8	3,2	23— 70 eV
N_2	11,8	3,3	30— 90 eV
Ar	11,8	3,2	22— 80 eV
Kr	11,8	3,9	24— 80 eV
H_2	8,8	3,1	17— 50 eV
Kr	8,8	4,07	23— 60 eV
H_2	49	4,2	50—150 eV
He	49	4,2	50—150 eV
N_2	49	4,3	50—150 eV
Ne	49	3,74	50—150 eV
Ar	49	4,3	50—150 eV
Kr	49	4,3	50—150 eV

Die Exponenten, die sich aus den vorliegenden Sekundärelektronenspektren bei Protoneneinschuß ergeben, reichen etwa von 3 bis über 4 (Tabelle 2). Bei den hier verwendeten langsamen Protonen von 8,8 bis 49 keV spielen die inneratomaren Kräfte im gestoßenen Atom eine Rolle.

E. FERMI[8] zerlegt das zeitlich sich ändernde elektrische Feld der stoßenden Partikel am Ort des Atoms nach FOURIER. Die Wirkung der einzelnen Komponenten bestimmt er über die Absorption einer Licht

[6] BETHE, H.A.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/1, S. 515.

[7] Siehe Fußnote 2 auf S. 230.

[8] FERMI, E.: Z. Physik **29**, 315 (1924).

welle entsprechender Frequenz und findet für die Frequenzverteilung

$$\left.\begin{aligned} J(\nu) &= \frac{8\pi c e^2 \nu^2}{V^4} \cdot B\left(\frac{2\pi\nu b}{V}\right)^* \\ J(\nu) &= 0, \qquad h\nu \geqq \frac{1}{2} MV^2, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

(V = Geschwindigkeit der stoßenden Partikel, e = Ladung der stoßenden Partikel, b = Stoßparameter, ν = Frequenz, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec.)

Aus Gl. (16) kann nun die Energieverteilung der Sekundärelektronen berechnet werden.

Ein Quant $h\nu$ wird absorbiert mit der Wahrscheinlichkeit

$$\frac{J(\nu, b)\, a(\nu)\, d\nu}{h\nu}. \tag{17}$$

$\alpha(\nu)$ ist der Absorptionskoeffizient bei der Frequenz ν. G. WENTZEL[9] berechnet wellenmechanisch für den Absorptionskoeffizienten einen Ausdruck der Form

$$\alpha(\nu) = C_1 Z^5 \nu^{-\frac{7}{2}} + C_2 Z^4 \nu^{-3} + C_3 Z^3 \nu^{-\frac{5}{2}}. \tag{18}$$

F. HOLWECK[10] findet experimentell im Bereich von 140 bis 280 V für $\alpha(\nu)$ eine Proportionalität mit $\nu^{-2,5}$:

$$\alpha(\nu) = C Z^3/\nu^{2,5}. \tag{19}$$

Durch Integration über den Stoßparameter b ergibt sich aus den Gln. (16), (17) und (19) für die Wahrscheinlichkeit der Auslösung eines Sekundärelektrons der Energie

$$\left.\begin{aligned} eU &\approx h\nu \\ W(\nu)\, d\nu &= d\nu \int_0^\infty \frac{J(\nu, b)\, \alpha(\nu)}{h\nu} 2\pi b\, db \\ &= d\nu \frac{8\pi c e^2 \nu^2 C Z^3}{V^4 \cdot h\nu \cdot \nu^{2,5}} \int_0^\infty 2\pi B\left(\frac{2\pi\nu b}{V}\right) b\, db, \\ \frac{2\pi\nu b}{V} &= x \\ W(\nu)\, d\nu &= \frac{4 c e^2 C Z^3}{V^2 \cdot h \cdot \nu^{3,5}} d\nu \int_0^\infty B(x)\, x\, dx, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

$$w(\nu)\, d\nu = K \cdot \nu^{-3,5} d\nu. \tag{21}$$

Für die Energieverteilung der Sekundärelektronen folgt

$$f(U)\, dU \sim U^{-3,5} dU. \tag{22}$$

* $B\left(\frac{2\pi\nu b}{V}\right)$ läßt sich durch die BESSEL-Funktionen zweiter Art nullter und erster Ordnung ausdrücken:

$$B\left(\frac{2\pi\nu b}{V}\right) = K_0^2\left(\frac{2\pi\nu b}{V}\right) + K_1^2\left(\frac{2\pi\nu b}{V}\right).$$

[9] WENTZEL, G.: Z. Physik **10**, 574 (1927).

[10] HOLWECK, F.: De la Lumiere aux Rayons X. Paris 1927.

Benutzt man statt Gl. (19) den Ausdruck

$$\alpha(v) = C' Z^4 v^{-3} \tag{23}$$

für den Absorptionskoeffizienten, so findet man für die Energieverteilung der Sekundärelektronen

$$f(U)\, dU \sim U^{-4} dU. \tag{24}$$

Niels Bohr[11] bemerkt in einer Betrachtung, daß Fermis Theorie Schwierigkeiten hat für sehr enge Begegnungen der Stoßpartner, während sie den „weiten Stößen" (more distant collisions), bei denen die inneratomaren Kräfte von wesentlicher Bedeutung für die Energieübertragung sind, angepaßt ist.

Fermis Ableitung führt, wie vorhergehend gezeigt, für das Spektrum der sekundären Teilchen zu einem mit den Meßergebnissen besser übereinstimmenden höheren Exponenten des Energieabfalles als die nicht einwandfreie Übertragung der theoretischen Ergebnisse von Bethe auf den Fall der langsamen Protonen. Bei den 49 keV-Spektren (Tabelle 2) kann die „Winkelaufwölbung" (6.b) zu einem etwas größeren Exponenten beigetragen haben.

d) Wiederanstieg. Der bei 11,8 und 8,8 keV-Protonen deutlich auftretende Wiederanstieg der Sekundärelektronenspektren zu höheren Elektronenenergien hin, der sich besonders gut bei H_2, N_2 und Kr zeigt, läßt sich aus dem Energie- und Impulssatz für das Proton und das gestoßene Elektron allein nicht erklären.

Eine Ausdehnung der beiden Erhaltungssätze auf das System Proton—Elektron und Atomkern würde die höhere Energieabgabe an das Elektron zulassen. Es bleibt jedoch die Frage nach einer ausreichenden Kopplung der Stoßpartner offen.

Zur Deutung des Wiederanstieges der Spektren kann die Feststellung beitragen, daß infolge der Umladung sich stets neutrale H-Atome aus den Protonen bilden können und mit in den Stoßraum eintreten. Bei 49 keV waren $\sim$5% der eingeschossenen Teilchen neutrale H-Atome. Bei 11,8 und 8,8 keV erhöht sich der Anteil auf $\sim$34% und $\sim$39% (die Werte gelten für die Umladung in Wasserstoff). Im Auffänger wurde nur der Anteil der Protonen gemessen.

Das Sekundärelektronenspektrum eines reinen H-Atomstrahls konnte mit der vorhandenen Apparatur nicht aufgenommen werden.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Dr. Chr. Gerthsen für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Hilfe, die mir ihre Durchführung ermöglichte. Herrn Dipl.-Phys. K. Ott danke ich für Diskussionen.

[11] Bohr, N.: The Penetration of Atomic Particles through Matter. Kopenhagen 1948.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 241—246 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

Modell eines Feldes mit inneren Koordinaten*

Von

Wolfgang Weidlich

(Eingegangen am 8. Oktober 1956)

Als Beispiel einer Feldtheorie mit inneren Koordinaten, die einer eigenen Transformationsgruppe (nicht der Lorentz-Gruppe) unterliegen, wird eine skalare Mesonentheorie diskutiert. Aus der Forderung der Existenz des Energieimpulstensors ergibt sich ein Massenspektrum. Die Quantisierung bereitet keine Schwierigkeiten. Bei Wechselwirkung mit ruhenden Quellen ergeben sich die Kopplungskonstanten für die verschiedenen Massen. Auf Divergenzschwierigkeiten wird nicht eingegangen.

Einleitung

Seitdem in den Arbeiten von Yukawa[1,2] erstmalig Felder eingeführt wurden, welche neben den „Schwerpunktskoordinaten" $\frac{x_1^\nu + x_2^\nu}{2}$ noch von „Relativkoordinaten" oder inneren Koordinaten $x_1^\nu - x_2^\nu$ abhängen, haben mehrere Autoren versucht, durch Aufstellung geeigneter Bewegungsgleichungen für solche Felder und anschließende Quantisierung Massenspektren oder dergleichen zu erhalten und somit ganze Familien von Elementarteilchen zu erfassen. Pais[3,4] weicht dabei insofern von Yukawa ab, als bei ihm die inneren Koordinaten nichts unmittelbar mit Raum und Zeit zu tun haben und einer eigenen Transformationsgruppe unterliegen. Vom Verfasser wurde dieser Gedanke in der Dissertation allgemein durchgeführt, d.h. es wurde ein konsequenter Lagrange- und Hamilton-Formalismus** für Felder entwickelt, die neben den x^ν von n inneren Koordinaten $y^m (m = 1 \cdots n)$ abhängen. Im Raum $\mathfrak{Y}$ der inneren Koordinaten ist dabei eine von der Lorentz-Gruppe unabhängige Gruppe $G(\mathfrak{Y})$ von Koordinatentransformationen zugelassen, welche die Geometrie in $\mathfrak{Y}$ kennzeichnet. $\mathfrak{Y}$ kann als Darstellungsraum der Gruppe $G(\mathfrak{Y})$ aufgefaßt werden. Wir beschränken uns hier auf die Durchführung eines Beispieles einer skalaren Mesonentheorie, welches die Anwendungsmöglichkeiten von Feldtheorien mit inneren Koordinaten zeigt.

* Auszug aus der Dissertation des Verfassers.

** Das Variationsprinzip ist dabei außerdem nichtlokal, d.h. es lautet:

$$\delta \int L(\psi_M(x_i^\nu; y_i^m), \ldots)\, d^4x_1\, d^n y_1 \ldots d^4x_r\, d^n y_r = 0; \quad (i = 1 \cdots r).$$

[1] Yukawa, H.: Phys. Rev. **77**, 219 (1950).
[2] Yukawa, H.: Phys. Rev. **91**, 415 (1953).
[3] Pais, A.: Physica, Haag **19**, 869 (1953).
[4] Pais, A.: Progr. Theor. Phys. **10**, 455 (1953).

§ 1. Feldgleichung und Erhaltungssätze

Das vorläufig klassische Feld ψ hänge von den x^ν und drei inneren Koordinaten y^m $(m = 1, 2, 3)$ ab. $\mathfrak{Y}$ sei der ganze dreidimensionale Raum. Die erlaubte Transformationsgruppe für die y^m sei die dreidimensionale Drehgruppe $D(\mathfrak{Y})$ und ψ sei bei allen Transformationen aus $\mathfrak{L} \times D(\mathfrak{Y})$ ein Skalar. ($\mathfrak{L}$ = LORENTZ-Gruppe für die x^ν.)

An der Spitze steht das Variationsprinzip:

$$\delta \int L_0 \, d^4x \, d^3y = 0, \tag{1.1}$$

wobei L_0 invariant gegenüber $\mathfrak{L} \times D(\mathfrak{Y})$ sein soll. Wir setzen an:

$$L_0 = -\tfrac{1}{2}\{\mu^2 \psi^2 + \psi_{|\nu} \psi^{|\nu} + \psi_{|m} \psi_{|m}\} f(|\mathfrak{y}|) \tag{1.2}$$

mit:

$$\mathfrak{y}^2 = \sum_{m=1}^{3} (y^m)^2. \tag{1.3}$$

$f(|\mathfrak{y}|)$ ist eine Formfunktion, von der die innere Struktur der durch (1.1) beschriebenen Felder (bzw. später Teilchen) entscheidend abhängt. Aus (1.1), (1.2) geht die Feldgleichung:

$$\psi^{|\nu}{}_{|\nu} + (\log f)_{|m} \psi_{|m} + \psi_{|m|m} - \mu^2 \psi = 0 \tag{1.4}$$

hervor, welche durch den Produktansatz $\psi(x, y) = \varphi(x) \chi(y)$ in:

$$\varphi^{|\nu}{}_{|\nu} - (\mu^2 + \varkappa) \varphi = 0 \tag{1.5}$$

$$(f \chi_{|m})_{|m} + \varkappa f \chi = 0 \tag{1.6}$$

aufspaltet. ($\varkappa$ = Separationsparameter.)

Für zwei Lösungen χ_M, χ_N von (1.6) zu verschiedenen $\varkappa = \varkappa_M$; $\varkappa = \varkappa_N$ gilt:

$$(\varkappa_M - \varkappa_N) \int_{\mathfrak{Y}} f \chi_M \chi_N \, d^3y = \int_{\mathfrak{Y}} \{f(\chi_M \chi_{N|m} - \chi_N \chi_{M|m})\}_{|m} \, d^3y. \tag{1.7}$$

Zwei geeignet normierte Eigenlösungen von (1.6), für welche die rechte Seite von (1.7) verschwinden muß, sind also im Sinne von:

$$\int_{\mathfrak{Y}} f \chi_M \chi_N \, d^3y = \delta_{MN} \tag{1.8}$$

orthogonal. Die Vollständigkeit des Orthogonalsystems kommt in:

$$\sum_M \chi_M(y) f^{\frac{1}{2}}(y) f^{\frac{1}{2}}(y') \chi_M(y') = \delta(y - y') \tag{1.9}$$

zum Ausdruck. Für das Weitere spezialisieren wir $f(|\mathfrak{y}|)$ zu:

$$f(|\mathfrak{y}|) = e^{-\frac{\mathfrak{y}^2}{\lambda^2}} \tag{1.10}$$

und führen ein:

$$\eta^m = \frac{y^m}{\lambda}; \qquad \varrho = \frac{|\mathfrak{y}|}{\lambda}; \qquad K = \lambda^2 \varkappa \tag{1.11}$$

λ spielt die Rolle einer Art „Elementarlänge" im Raum der inneren Koordinaten. Mit dem Ansatz

$$\chi(y) = \frac{v(\varrho)}{\varrho} Y(\vartheta, \alpha) \tag{1.12}$$

erhält man aus (1.6) für $v(\varrho)$:

$$v'' - 2\varrho v' + \left(K + 2 - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right) v = 0, \tag{1.13}$$

während $Y(\vartheta, \alpha)$ sich als zugehörige Kugelfunktion $Y_j^l(\vartheta, \alpha)$ ergibt. Für $l = 0$ (kugelsymmetrischer Fall) genügen die HERMITEschen Polynome der Gl. (1.13). Im allgemeinen Fall machen wir den Potenzreihenansatz:

$$v(\varrho) = \varrho^\beta \sum_{s=0}^{\infty} a_s \varrho^s, \tag{1.14}$$

wobei β so bestimmt wird, daß $a_0 \neq 0$ sein kann. Von den beiden Möglichkeiten $\beta = -l$ und $\beta = l+1$ kommt, wie später hervorgeht, nur $\beta = l+1$ in Frage. Aus (1.13) folgt damit die Rekursionsformel:

$$[(l+s+3)(l+s+2) - l(l+1)]\, a_{s+2} = [2(l+s+1) - (K+2)]\, a_s. \tag{1.15}$$

Nach ihr verhält sich für große ϱ das $v(\varrho)$ wie $e^{2\varrho^2}$, es sei denn, man wählt

$$K = 2(l+t); \qquad t = 0, 1, 2, \ldots. \tag{1.16}$$

Dann bleibt $v(\varrho) = v_{tl}(\varrho)$ ein Polynom endlichen Grades in ϱ und die vollständigen, im Sinne von (1.8) untereinander orthogonalen Eigenfunktionen χ_M lauten:

$$\chi_M(y) = \frac{v_{tl}(\varrho)}{\varrho} Y_j^l(\vartheta, \alpha). \tag{1.12'}$$

M faßt die Indices l, t, j zusammen. Man sieht, daß die Eigenwerte (1.16) weitgehend entartet sind.

Zur Herleitung des Energieimpulstensors gehen wir aus von

$$\tau_{MN} = \delta_{MN} L_0 - \frac{\partial L_0}{\partial \psi_{|N}} \psi_{|M}; \tag{1.17}$$

M, N kann alle ν und alle m durchlaufen. Aus der Bewegungsgleichung folgt:

$$\tau_{\nu\mu|\mu} + \tau_{\nu m|m} = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \int_{\mathfrak{J}} \tau_{\nu\mu|\mu}\, d^3y + \int_{\mathfrak{J}} \tau_{\nu m|m}\, d^3y = 0. \tag{1.18}$$

Wenn wir nun nur solche Lösungen der Feldgleichung zulassen, für die

$$\int_{\Omega(\mathfrak{J})} \tau_{\nu m}\, d\Omega_m \equiv \int_{\mathfrak{J}} \tau_{\nu m|m}\, d^3y = 0$$

wird und

$$T_{\nu\mu} = \int_{\mathfrak{J}} \tau_{,\mu}\, d^3y \tag{1.19}$$

einen endlichen Wert annimmt, so kann $T_{\nu\mu}$ als Energieimpulstensor angesehen werden, denn es gilt dann nach (1.18) der Erhaltungssatz

$$T_{\nu\mu|\mu} = 0. \tag{1.20}$$

Aus der expliziten Form von τ_{MN} bzw. $T_{\nu\mu}$ geht unmittelbar hervor, daß nur die Lösungen $\psi = \varphi \cdot \chi_M$ mit $\chi_M(y)$ nach (1.12′) (und Linearkombinationen solcher Lösungen) die genannten Bedingungen erfüllen. Für den Separationsparameter, der nach (1.5) in die Mesonenmasse eingeht, kommen also auf Grund ganz natürlicher Forderungen nur die diskreten Werte nach (1.16) in Frage. Einen Vergleich des Massenspektrums mit der Erfahrung halten wir indessen noch für unangebracht, da einerseits das experimentelle Material nicht abgeschlossen vorliegt, andererseits unser Beispiel mehr den Charakter eines Modells hat.

§ 2. Quantisierung, Feld mit ruhenden Quellen

Der HAMILTON-Formalismus läßt sich für unsere Felder mit inneren Koordinaten ohne Schwierigkeiten durchführen. Mit

$$\pi(x, y) = \frac{\partial L_0}{\partial \dot{\psi}} = f(\varrho)\, \dot{\psi}(x, y), \tag{2.1}$$

$$H_0 = \pi\dot{\psi} - L_0 = \tfrac{1}{2}\{\mu^2\psi^2 + \psi_{|n}\psi_{|n} + \psi_{|m}\psi_{|m}\} f(\varrho) + \tfrac{1}{2} f^{-1}(\varrho)\, \pi \cdot \pi \tag{2.2}$$

$$\mathcal{H}_0 = \int_{\mathfrak{r}} \int_{\mathfrak{Z}} H_0\, d^3\mathfrak{r}\, d^3 y \tag{2.3}$$

folgen sofort die Feldgleichungen in ihrer HAMILTONschen Gestalt:

$$\dot{\psi}(x, y) = \frac{\delta \mathcal{H}_0}{\delta \pi(x, y)}; \qquad \dot{\pi}(x, y) = -\frac{\delta \mathcal{H}_0}{\delta \psi(x, y)}. \tag{2.4}$$

Die Einführung der Vertauschungsrelationen:

$$\left.\begin{aligned} [\psi(t, \mathfrak{r}; y); \pi(t, \mathfrak{r}'; y')] &= -\frac{\hbar}{i}\, \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')\, \delta(y - y'); \\ [\psi(t, \mathfrak{r}; y); \psi(t, \mathfrak{r}'; y')] &= 0 = [\pi(t, \mathfrak{r}; y); \psi(t, \mathfrak{r}'; y')] \end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

ist dadurch gerechtfertigt, daß dann mit den Energie-Impulsvektoren

d.h.

$$\left.\begin{aligned} P_\nu &= \int_{\mathfrak{r}} \int_{\mathfrak{Z}} \tau_{\nu 4}\, d^3\mathfrak{r}\, d^3 y \\ P_n &= \tfrac{1}{2} \int_{\mathfrak{r}} \int_{\mathfrak{Z}} \{\pi\psi_{|n} + \psi_{|n}\pi\}\, d^3\mathfrak{r}\, d^3 y \\ P_4 &= -\mathcal{H}_0 \end{aligned}\right\} \tag{2.6}$$

wie in der Quantenfeldtheorie ohne innere Koordinaten die Beziehungen gelten:

$$\psi_{|\nu} = -\frac{i}{\hbar}[P_\nu; \psi]; \qquad \pi_{|\nu} = -\frac{i}{\hbar}[P_\nu; \pi]. \tag{2.7}$$

Wir entwickeln jetzt ψ; π nach einem Orthogonalsystem:

$$\left.\begin{aligned}\psi(x,y) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}\sum_{M=-\infty}^{+\infty}\int q(\mathfrak{k},M)\,e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}}\,\chi_M(y)\,d^3\mathfrak{k}\\ \pi(x,y) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}\sum_{M=-\infty}^{+\infty}\int p(\mathfrak{k},M)\,e^{-i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}}\,f(\varrho)\,\chi_M(y)\,d^3\mathfrak{k}.\end{aligned}\right\} \tag{2.8}$$

Dabei soll $\chi_{-M}(y)=\bar{\chi}_M(y)$; $q^*(\mathfrak{k},M)=q(-\mathfrak{k},-M)$, $p^*(\mathfrak{k},M)=p(-\mathfrak{k},-M)$ sein. Die p; q hängen noch von der Zeit t ab.

Führen wir vermöge

$$\left.\begin{aligned}q(\mathfrak{k},M) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathfrak{k}M}}}\left(a(\mathfrak{k},M)+a^*(-\mathfrak{k},-M)\right)\\ p(\mathfrak{k},M) &= \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathfrak{k}M}}{2}}\,i\left(a^*(\mathfrak{k},M)-a(-\mathfrak{k},-M)\right)\end{aligned}\right\} \tag{2.9}$$

mit $\omega_{\mathfrak{k}M}=+\sqrt{\mu^2+\varkappa_M+\mathfrak{k}^2}$; $\varkappa_{-M}=\varkappa_M$ die Operatoren a, a^* ein, welche wegen (2.5) den Vertauschungsrelationen

$$[a(\mathfrak{k},M),\quad a^*(\mathfrak{k}',M')]=\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\,\delta_{MM'} \tag{2.10}$$

genügen, so nehmen die P_ν schließlich die Form an:

$$\left.\begin{aligned}P_{\mathfrak{n}} &= \frac{\hbar}{2}\sum_{M=-\infty}^{+\infty}\int k_{\mathfrak{n}}\left\{a^*(\mathfrak{k}_M)\,a(\mathfrak{k}_M)+a(\mathfrak{k}_M)\,a^*(\mathfrak{k}_M)\right\}d^3\mathfrak{k}\\ \mathcal{H}_0 &= \frac{\hbar}{2}\sum_{M=-\infty}^{+\infty}\int \omega_{\mathfrak{k}M}\left\{a^*(\mathfrak{k}_M)\,a(\mathfrak{k}_M)+a(\mathfrak{k}_M)\,a^*(\mathfrak{k}_M)\right\}d^3\mathfrak{k}.\end{aligned}\right\} \tag{2.11}$$

Erzeugen wir nun wie üblich durch wiederholte Anwendung der $a(\mathfrak{k},M)$ bzw. $a^*(\mathfrak{k},M)$ auf den Vakuumvektor ein System von Basisvektoren im Hilbert-Raum $\mathfrak{H}$, so ist jeder von diesen zu charakterisieren durch:

$$\Phi(\cdots N_{\mathfrak{k}_i M_i}\cdots)\qquad(i=1\cdots n) \tag{2.12}$$

d.h. er beschreibt einen Zustand, in welchem $N_{\mathfrak{k}_i M_i}$ Teilchen der Masse $\mu_{M_i}=\sqrt{\mu^2+\varkappa_{M_i}}$ und des Impulses $\mathfrak{k}_i$ $(i=1\cdots n)$ vorhanden sind. Dies sieht man sofort, wenn man $P_{\mathfrak{n}}$ und $\mathcal{H}_0$ auf ein solches Φ anwendet. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned}P_{\mathfrak{n}}\,\Phi(\cdots) &= \Big(\sum_{i=1}^{n}\hbar\,k_{i\mathfrak{n}}(N_{\mathfrak{k}_i M_i}+\tfrac{1}{2})\Big)\,\Phi(\cdots)\\ \mathcal{H}_0\,\Phi(\cdots) &= \Big(\sum_{i=1}^{n}\hbar\,\omega_{\mathfrak{k}_i M_i}(N_{\mathfrak{k}_i M_i}+\tfrac{1}{2})\Big)\Phi(\cdots).\end{aligned}\right\} \tag{2.13}$$

Zum Schluß wollen wir noch andeuten, welche Ergebnisse bei der Wechselwirkung zweier Felder mit inneren Koordinaten zu erwarten sind. Die Lagrange-Funktion L_0 für das Mesonenfeld wird dann durch die Hinzufügung des Wechselwirkungsgliedes

$$L_1=-g\,Q(x,y)\,\psi(x,y);\qquad H_1=-L_1 \tag{2.14}$$

erweitert. Wir stellen uns dabei vor, daß auch das Nukleonenfeld, welches mit dem Mesonenfeld gekoppelt ist, von drei inneren Koordinaten y^m abhängt. Physikalisch hat die Quellfunktion $Q(x, y)$ die Bedeutung einer verallgemeinerten Nukleonendichte. Obwohl sie sich eigentlich erst aus der Lösung der gekoppelten Feldgleichungen für Mesonen und Nukleonen ergibt, denken wir sie uns hier fest vorgegeben:

$$Q(x, y) = \sum_j \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_j)\, \gamma(y) \tag{2.15}$$

(ruhende punktförmige Nukleonen an den Stellen $\mathfrak{r}_j$).

Die Funktion $\gamma(y)$, welche die innere Struktur der Nukleonen beschreibt, soll sich dabei folgendermaßen entwickeln lassen:

$$\gamma(y) = \sum_{M=-\infty}^{+\infty} c_M f(\varrho)\, \chi_M(y). \qquad \bar{c}_M = c_{-M}. \tag{2.16}$$

Dann wird:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \int_{\mathfrak{r}} \int_{\mathfrak{Y}} H_1\, d^3\mathfrak{r}\, d^3 y \\ &- g \sqrt{\frac{\hbar}{2(2\pi)^3}} \sum_{M=-\infty}^{+\infty} \sum_j \int \frac{c_M}{\sqrt{\omega_{\mathfrak{k}M}}} \left(a(\mathfrak{k}, M)\, e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}_j} + a^*(\mathfrak{k}, m)\, e^{-i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}_j}\right) d^3\mathfrak{k}. \end{aligned}\right\} \tag{2.17}$$

Offenbar ist $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ im obigen Basissystem nicht auf Hauptachsen. Jedoch gelingt es hier, exakt einen unitären Operator U zu finden, so daß $\mathcal{H}' = U^* \mathcal{H} U$ diagonal ist. Die Diagonalelemente von $\mathcal{H}'$ sind dann die Energieeigenwerte bei Vorhandensein obiger Quellen. U läßt sich in geschlossener Form angeben:

$$U = \exp\left\{\frac{ig}{\hbar(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{M=-\infty}^{+\infty} \sum_j \int \frac{\bar{c}_M\, p(\mathfrak{k}, M)}{\omega^2_{\mathfrak{k}M}}\, e^{-i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}_j}\, d^3\mathfrak{k}\right\}. \tag{2.18}$$

Mit diesem U gilt:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + 1\, W, \tag{2.19}$$

wo W eine Zahl ist:

$$W = -\frac{1}{2} g^2 \sum_{M=-\infty}^{+\infty} \sum_{jj'} \frac{|c_M|^2}{4\pi} \frac{e^{-\mu_M |\mathfrak{r}_j - \mathfrak{r}_{j'}|}}{|\mathfrak{r}_j - \mathfrak{r}_{j'}|}. \tag{2.20}$$

(Der Beweis verläuft analog dem einfacheren Fall ohne innere Koordinaten; vgl. WENTZEL[5].)

Die Wechselwirkungsenergie W setzt sich also aus den YUKAWA-Potentialen zu den verschiedenen Massen μ_M zusammen. Die Kopplungskonstanten $g|c_M|$ für die verschiedenen Massen sind nicht willkürlich, sondern ergeben sich nach (2.16) aus der Theorie, wenn nur $\gamma(y)$ aus dem System der gekoppelten Bewegungsgleichungen heraus bekannt ist.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. G. LUDWIG, möchte ich für viele wertvolle Diskussionen und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

[5] WENTZEL, G.: Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder. Wien: Franz Deuticke 1943.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 247—252 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Die Breitsche Gleichung für die Elektron-Proton-Streuung

Von

H. Marschall

(Eingegangen am 24. Oktober 1956)

Für die Berechnung der elastischen Streuung schneller Elektronen an punktförmigen Protonen wird eine Wellengleichung zur Diskussion gestellt, die nach dem Vorbild der Breitschen Näherung gewonnen ist und die neben den in der Breitschen Gleichung bereits berücksichtigten Kopplungsgliedern auch die durch das anomale magnetische Moment des Protons bedingten Wechselwirkung der Stoßpartner enthält.

1. Einleitung

Für die Bereicherung unserer Kenntnisse über das Proton sind die von McAllister und Hofstadter mitgeteilten Ergebnisse zur elastischen Streuung schneller Elektronen an Protonen von größtem Interesse[1]. Die Autoren vergleichen ihre Ergebnisse mit den von Rosenbluth schon im Jahre 1950 bereitgestellten Rechnungen zum gleichen Problem[2] und schließen aus den Abweichungen der experimentellen Resultate von den theoretischen Ergebnissen auf eine endliche Ausdehnung des Protons von $(0{,}74 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-13}$ cm, wobei eine Gültigkeit der geläufigen elektrodynamischen Wechselwirkungen bis herunter zu etwa $0{,}70 \cdot 10^{-13}$ cm vorausgesetzt ist. Die genannten Rechnungen sind mit feldtheoretischen Methoden durchgeführt und anschließend von Yennie[1] für den Vergleich mit den Streuexperimenten abgeändert. Leider läßt sich über die Genauigkeit der im Rahmen des benutzten Störformalismus erhaltenen Ergebnisse naturgemäß wenig sagen. Im folgenden sei deshalb das Problem mit Hilfe der Breitschen Gleichung nochmals formuliert[3], wobei das Elektron als extrem relativistisch (Vernachlässigung der Ruhemasse) und das Proton im Rahmen der Pauli-Näherung (zweikomponentige Wellengleichung) behandelt werden. Das anomale magnetische Moment des Protons wird durch Hinzufügen des „Pauli-Terms" in der Wellengleichung des Protons berücksichtigt:

$$\left\{\sum_{\nu} \gamma_\nu \left(\frac{\partial}{\partial x_\nu} - \frac{ie}{\hbar c} A_\nu \right) + \frac{Mc}{\hbar} + \frac{i\mathcal{M}}{\hbar c} \sum_{\nu,\mu} \gamma_\mu \gamma_\nu F_{\mu\nu} \right\} \psi = 0. \qquad (1)$$

[1] McAllister, R.W., u. R. Hofstadter: Phys. Rev. **102**, 851 (1956).
[2] Rosenbluth, M.N.: Phys. Rev. **79**, 615 (1950).
[3] Breit, G.: Phys. Rev. **34**, 553 (1929).

Die Bedeutung der verwendeten Symbole ist geläufig. $\mathcal{M}$ ist das in Einheiten des BOHRschen Kern-Magnetons gemessene magnetische Zusatzmoment des Protons, d.h. es gilt

$$\mathcal{M} = q\frac{\hbar e}{2Mc} \quad \text{mit} \quad q = 1.79. \tag{2}$$

Für die nachfolgenden Rechnungen ist an Stelle von (1) die α-Schreibweise

$$\left.\begin{aligned}&\Big\{(E - eV) - \sum_l (c\,\alpha_l^{(2)}\,p_l^{(2)} + e\,\alpha_l^{(2)}\,A_l) - \\ &- \beta^{(2)}\,Mc^2 - q\frac{i\hbar e}{Mc}\beta^{(2)}[i(\sigma^{(2)}\,\mathfrak{H}) + (\alpha^{(2)}\,\mathfrak{E})]\Big\}\psi = 0\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

bequem. Beim Übergang von (1) nach (3) ist von (2) und

$$\sum_{\nu\mu}\gamma_\mu\gamma_\nu F_{\mu\nu} = 2i(\sigma^{(2)}\,\mathfrak{H}) + 2(\alpha^{(2)}\mathfrak{E})$$

Gebrauch gemacht, überdies ist der Zeitfaktor $e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ unterdrückt. Der Index „2" unterscheidet das Proton von dem Elektron, das im folgenden durch den Index „1" gekennzeichnet ist. Es ist zunächst gleichgültig, ob wir die Wellenfunktion ψ des Protons als vierkomponentigen Spinor oder als zweikomponentige Größe ansehen.

2. Die Wellengleichung des Elektron-Proton-Systems

Zur Herleitung der gewünschten Zwei-Teilchen-Wellengleichung diene die von BETHE und FERMI angegebene Methode als Vorbild[4]: Wir betrachten

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \tag{4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}W_1 &= -eV_1, & W_2 &= -e(\alpha^{(2)}\,\mathfrak{A}),\\ W_3 &= q\frac{i\hbar e}{Mc}\beta^{(2)}(\alpha^{(2)}\,\mathfrak{E}), & W_4 &= q\frac{\hbar e}{Mc}\beta^{(2)}(\sigma^{(2)}\,\mathfrak{H})\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

als die von dem Elektron herrührenden, an der kräftefreien Protonenbewegung angreifenden Störungen, welche daher durch die Wellenfunktion χ des Elektrons auszudrücken sind.

Zum Übergang des Elektrons von χ_i nach χ_f gehören die Potentiale[4]:

$$V(\mathfrak{r}_2) = -e\int\frac{\chi_f^*\,\chi_i}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}e^{i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2-\mathfrak{r}_1|}d\tau_1, \tag{6}$$

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}_2) = e\int\frac{\chi_f^*\,\alpha^{(1)}\chi_i}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}e^{i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2-\mathfrak{r}_1|}d\tau_1, \tag{7}$$

[4] BETHE, H., u. E. FERMI: Z. Physik 77, 296 (1932).

wobei der hier uninteressante Zeitfaktor $e^{i\omega_{fi}t}$ ausgelassen ist. Der Energiesatz erfordert

$$\omega_i^{(1)} + \omega_i^{(2)} = \omega_f^{(1)} + \omega_f^{(2)},$$

so daß

$$\omega_{fi} = \omega_f^{(1)} - \omega_i^{(1)} = \omega_i^{(2)} - \omega_f^{(2)} \tag{8}$$

gilt.

Zur Berechnung der Störterme (5) benötigen wir noch die aus (6) und (7) mit $\mathfrak{E} = -\nabla^{(1)} V$ und $\mathfrak{H} = \nabla^{(1)} \times \mathfrak{A}$ folgenden Feldstärken

$$\mathfrak{E}(\mathfrak{r}_2) = -e \int \chi_f^* \chi_i \frac{\left(\frac{i\omega_{fi}}{c} - \frac{1}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}\right)(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1)}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|^2} e^{i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} d\tau_1 \tag{9}$$

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}_2) = e \int \chi_f^* \frac{\left(\frac{i\omega_{fi}}{c} - \frac{1}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}\right)[\alpha^{(1)} \times (\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1)]}{|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|^2} \chi_i e^{i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} d\tau_1. \tag{10}$$

Für den Retardierungsfaktor $e^{i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|}$ schreiben wir

$$e^{i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|} = 1 + i\frac{\omega_{fi}}{c}|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| - \frac{1}{2}\frac{\omega_{fi}^2}{c^2}|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1|^2 + \cdots. \tag{11}$$

Bei einer Elektronenenergie von 100 MeV verliert das Elektron bei einer Umlenkung um $\pi/2$ rund 8 MeV, so daß $\frac{\omega_{fi}}{c} \approx \frac{16\,mc}{\hbar} \approx 4 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Beträgt somit der Abstand beider Teilchen das sechsfache des klassischen Elektronenradius, dann hat der nächste in (11) nicht mehr berücksichtigte Term den Betrag 0,06. Für kleinere Umlenkwinkel (oder schwerere Teilchen) wird der Retardierungseffekt für entsprechend größere Abstände beider Teilchen hinreichend genau wiedergegeben. Sollen daher für eine theoretische Ausdeutung, experimentelle Ergebnisse, die von großen Umlenkwinkeln herrühren, mitbenutzt werden, so ist im allgemeinen Vorsicht geboten.

Mit (11) finden wir für Potentiale und Feldstärken bei Beschränkung auf die in $\frac{\omega_{fi}}{c}$ quadratischen Glieder:

$$\left.\begin{aligned}
V &= -e \int \chi_f^* \chi_i \left[\frac{1}{r} + \frac{i\omega_{fi}}{c} - \frac{\omega_{fi}^2}{2c^2} r\right] d\tau_1; \qquad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1 \\
\mathfrak{A} &= e \int \chi_f^* \alpha^{(1)} \chi_i \left[\frac{1}{r} + \frac{i\omega_{fi}}{c} - \frac{\omega_{fi}^2}{2c^2} r\right] d\tau_1; \qquad r = |\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1| \\
\mathfrak{E} &= e \int \chi_f^* \chi_i \left(\frac{1}{r^3} + \frac{\omega_{fi}^2}{2c^2 r}\right) d\tau_1 \\
\mathfrak{H} &= -e \int \chi_f^* (\alpha^{(1)} \times \mathfrak{r}) \chi_i \left(\frac{1}{r^3} + \frac{\omega_{fi}^2}{2c^2 r}\right) d\tau_1.
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Zur Bildung der W_j von (5) bemerken wir, daß der zweite Term im Integranden von V wegen der Orthogonalität der Zustände χ_f und χ_i nicht weiter interessiert. Da ferner für das Proton $v/c \ll 1$ ist, können

in den Produkten $(\alpha^{(2)}\mathfrak{A})$ und $(\alpha^{(2)}\mathfrak{E})$ die Anteile mit den Faktoren $\frac{i\omega_{fi}}{c}$ und $\frac{\omega_{fi}^2}{2c^2}$ unberücksichtigt bleiben, so daß die W_j lauten:

$$\left.\begin{aligned} W_1 &= e^2 \int \chi_f^* \chi_i \left(\frac{1}{r} - \frac{\omega_{fi}^2}{2c^2} r\right) d\tau_1 \\ W_2 &= -e^2 \int \chi_f^* \frac{(\alpha^{(2)}\alpha^{(1)})}{r} \chi_i \, d\tau_1 \\ W_3 &= -q \frac{i\hbar e^2}{Mc} \beta^{(2)} \int \chi_f^* \chi_i \frac{(\alpha^{(2)} r)}{r^3} d\tau_1 \\ W_4 &= -q \frac{\hbar e^2}{Mc} \beta^{(2)} \int \chi_f^* [\sigma^{(2)}(\alpha^{(1)} \times r)] \chi_i \left(\frac{1}{r^3} + \frac{\omega_{fi}^2}{2c^2 r}\right) d\tau_1. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

In hinreichend großer Entfernung beider Teilchen erfolgt ihre Bewegung praktisch kräftefrei*. Sind daher ψ_i und ψ_f die dem Anfangs- und Endzustand des Protons zugeordneten Wellenfunktionen, dann lauten die vom Anfangs- zum Endzustand des Gesamtsystems führenden Matrixelemente $\int \psi_f^* W_j \psi_i \, d\tau_2$.

Die in den Matrixelementen des Gesamtsystems mit ω_{fi}^2 behafteten Terme lassen sich durch die Operatoren α und σ ausdrücken: Zu diesem Zweck schreiben wir mit (8)

$$\omega_{fi}^2 = -(\omega_f^{(1)} - \omega_i^{(1)})(\omega_f^{(2)} - \omega_i^{(2)}) \quad (14)$$

und ersetzen die Energien $E = \hbar\omega$ durch die HAMILTON-Operatoren der kräftefreien Teilchen

$$H^{(1)} = c(\alpha^{(1)} \mathfrak{p}^{(1)}), \qquad H^{(2)} = c(\alpha^{(2)} \mathfrak{p}^{(2)}) + \beta^{(2)} Mc^2. \quad (15)$$

Wegen der extrem relativistischen Elektronenenergie ist in $H^{(1)}$ die Ruheenergie des Elektrons ausgelassen. Mit (14) und (15) läßt sich der, in dem mit W_1 gebildeten Matrixelement interessierende Anteil, folgendermaßen schreiben:

$$\frac{e^2}{2\hbar^2 c^2} \int \psi_f^* \chi_f^* \{H^{(2)}[H^{(1)} r - r H^{(1)}] - [H^{(1)} r - r H^{(1)}] H^{(2)}\} \chi_i \psi_i \, d\tau_1 \, d\tau_2.$$

Für die Kommutator-Klammern finden wir

$$H^{(1)} r - r H^{(1)} = i\hbar c \frac{(\alpha^{(1)} r)}{r} = f,$$

$$H^{(2)} f - f H^{(2)} = (\hbar c)^2 \left(\frac{(\alpha^{(2)}\alpha^{(1)})}{r} - \frac{(\alpha^{(2)} r)(\alpha^{(1)} r)}{r^3}\right).$$

Dieses Ergebnis führt mit (13) zu der Summe der beiden von W_1 und W_2 herrührenden Matrixelemente:

$$\left.\begin{aligned} &\int \psi_f^* (W_1 + W_2) \psi_i \, d\tau_2 \\ &= e^2 \int \psi_f^* \chi_f^* \left[\frac{1}{r} - \frac{\alpha^{(2)}\alpha^{(1)}}{2r} - \frac{(\alpha^{(2)} r)(\alpha^{(1)} r)}{2r^3}\right] \chi_i \psi_i \, d\tau_1 \, d\tau_2. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

* Die durch das weitreichende COULOMB-Feld sonst auftretenden Schwierigkeiten (Modifizierung der ebenen Welle durch eine asymptotisch nicht konstante Phase) sind hier ohne Bedeutung.

Zu diesem Beitrag, der bis aufs Vorzeichen mit den in der Breitschen Gleichung auftretenden Wechselwirkungen zweier Elektronen identisch ist, treten die durch die magnetische Anomalie des Protons bedingten Matrixelemente mit W_3 und W_4. In W_4 verfahren wir mit dem ω_{fi}^2-Term nach obigem Vorbild, d.h. wir berechnen

$$H^{(1)}\beta^{(2)}\left[\sigma^{(2)}\left(\alpha^{(1)}\times\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right]-\beta^{(2)}\left[\sigma^{(2)}\left(\alpha^{(1)}\times\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right]H^{(1)}$$
$$=\hbar c\,\beta^{(2)}\left[\frac{(\sigma^{(2)}\mathfrak{r})\,(\sigma^{(1)}\mathfrak{r})}{r^3}+\frac{\sigma^{(2)}\sigma^{(1)}}{r}\right]=f,$$
$$H^{(2)}f-fH^{(2)}=2(\hbar c)^2\beta^{(2)}\sigma^{(1)}\frac{(\alpha^{(2)}\times\mathfrak{r})}{r^3}.$$

Damit und (13) folgt dann für die durch die Anomalie bedingten Anteile

$$\left.\begin{aligned}&\int\psi_f^*\,(W_3+W_4)\,\psi_i\,d\tau_2\\&=-q\frac{\hbar e^2}{Mc}\beta^{(2)}\int\psi_f^*\,\chi_f^*\left[\frac{i\,(\alpha^{(2)}\mathfrak{r})}{r^3}+\frac{\sigma^{(2)}\,(\alpha^{(1)}\times\mathfrak{r})}{r^3}-\frac{\sigma^{(1)}\,(\alpha^{(2)}\times\mathfrak{r})}{r^3}\right]\chi_i\,\psi_i\,d\tau_1\,d\tau_2.\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

Die nachstehende Wellengleichung

$$\left.\begin{aligned}&\left\{E^{(1)}+E^{(2)}-c\,\alpha^{(1)}\,\mathfrak{p}^{(1)}-c\,\alpha^{(2)}\,\mathfrak{p}^{(2)}-\beta^{(2)}\,Mc^2+\frac{e^2}{r}-\right.\\&\qquad\left.-q\frac{\hbar e^2}{Mc}\beta^{(2)}\frac{\sigma^{(2)}\,(\alpha^{(1)}\times\mathfrak{r})}{r^3}\right\}\Phi=U\Phi\\&U=e^2\left\{\frac{\alpha^{(2)}\,\alpha^{(1)}}{2r}+\frac{(\alpha^{(2)}\mathfrak{r})\,(\alpha^{(1)}\mathfrak{r})}{2r^3}+q\frac{\hbar}{Mc}\beta^{(2)}\left[\frac{i\,(\alpha^{(2)}\mathfrak{r})}{r^3}-\frac{\sigma^{(1)}\,(\alpha^{(2)}\times\mathfrak{r})}{r^3}\right]\right\}\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

führt zu den in (16) und (17) berechneten Matrixelementen, und wir sehen daher (18) als die Wellengleichung des Gesamtsystems an, wobei $\Phi=\Phi(\mathfrak{r}_1,\mathfrak{r}_2)$ die Wellenfunktion beider Teilchen bedeutet. Für $q=0$ ist (18) mit der Breitschen Gleichung zweier entgegengesetzt geladener Dirac-Teilchen identisch. Die Wechselwirkung ist in (18) so aufgeteilt, daß die mit U gebildeten Matrixelemente wegen des bei jedem Summanden auftretenden Operators $\alpha^{(2)}$ in dem Maße klein werden, wie die Protonengeschwindigkeit klein ist. Auf der linken Seite erscheint dann die Coulomb-Wechselwirkung beider Teilchen, sowie der einer magnetischen Feld-Dipolwechselwirkung korrespondierende Anteil

$$q\frac{\hbar e^2}{Mc}\beta^{(2)}\sigma^{(2)}\frac{(\alpha^{(1)}\times\mathfrak{r})}{r^3}\mathrel{\widehat{=}}q\,(\mathfrak{M}^{(2)}\,\mathfrak{H}^{(1)}),\qquad(19)$$

der auch im Grenzfall extrem langsamer Protonen nicht verschwindet. Für die praktische Durchführung der Rechnung wird man zunächst nach einer Lösung von

$$\left\{E^{(1)}+E^{(2)}-c\,\alpha^{(1)}\,\mathfrak{p}^{(1)}-c\,\alpha^{(2)}\,\mathfrak{p}^{(2)}-\beta^{(2)}\,Mc^2+\frac{e^2}{r}-\right.$$
$$\left.-q\frac{\hbar e^2}{Mc}\beta^{(2)}\frac{\sigma^{(2)}\,(\alpha^{(1)}\times\mathfrak{r})}{r^3}\right\}\Phi=0\qquad(20)$$

suchen. Ohne Berücksichtigung des letzten Summanden gelingt dies leicht nach dem Vorbild der nichtrelativistischen Quantenmechanik durch Abseparation der Schwerpunktsbewegung. Nach einer Lösung von (20) kann die rechte Gleichungsseite von (18) etwa im Rahmen einer modifizierten Bornschen Näherung berücksichtigt werden, wobei man die Gewißheit hat, daß die in U zusammengefaßten Terme wirklich kleine Störungen sind. Es ist natürlich notwendig, daß die zu dem Coulomb-Feld hinzutretenden Wechselwirkungen innerhalb *der* Entfernung beider Teilchen, in welcher die Retardierung noch hinreichend gut berücksichtigt ist, genügend klein werden [vgl. die im Anschluß an (11) gemachte Abschätzung].

Den energetischen Verhältnissen entsprechend, braucht die Protonenbewegung nur in Pauli-Näherung berücksichtigt werden, so daß $\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ eine achtkomponentige Größe ist, mit den in einer Spalte angeordneten acht Komponenten $\Phi_{1,1}$, $\Phi_{1,2}$, $\Phi_{2.1}, \ldots, \Phi_{4,2}$. Dabei wirken $\alpha^{(1)}$, $\sigma^{(1)}$ auf den ersten, $\alpha^{(2)}$, $\sigma^{(2)}$, $\beta^{(2)}$ auf den zweiten Index, d.h. man ersetzt etwa $\alpha^{(1)}$ durch $\alpha^{(1)}\,\varepsilon^{(2)}$ und versteht unter $\varepsilon^{(2)}$ die zweireihige quadratische Einheitsmatrix. Eine weitere Möglichkeit ist die Einführung der achtkomponentigen Größe $\Phi_{1,1} = \Phi_1$, $\Phi_{1,2} = \Phi_2$, $\Phi_{2,1} = \Phi_3 \ldots \Phi_{4,2} = \Phi_8$. Aus den Operatoren $\alpha^{(1)}\varepsilon^{(2)}$, $\alpha^{(2)}\varepsilon^{(1)}$, $\alpha^{(2)}\,\alpha^{(1)}$ usw. hat man dann nach den Regeln der Kroneckerschen Produktdarstellung quadratische Matrizen mit acht Zeilen zu bilden[5].

Neben der Berechnung des Streuquerschnitts mit den Lösungen von (20) bzw. (18) ist eine Erweiterung der Überlegungen für modifizierte Coulomb-Felder geplant. Dies ist nicht nur für Aussagen über die endliche Ausdehnung des Protons wichtig, sie betrifft die Streuung schneller Elektronen an Atomkernen des Spins $\hbar/2$ schlechthin. Die erfolgreichen Untersuchungen von Hofstadter und Mitarbeitern zu dem Problem der Protonenverteilung im Kern[6] lassen es — wegen der inzwischen erreichten hohen Meßgenauigkeit — sinnvoll erscheinen, den Einfluß der Spinwechselwirkungen und magnetischen Kopplungsgliedern auf die Streuverteilung zu untersuchen und damit die bisherigen Ergebnisse über Ladungsverteilung und Kernradius zu kontrollieren.

Selbstverständlich kann ein Vorteil der hier vorgeschlagenen Rechnung nur in einer guten Beherrschung des Störformalismus für den Zweck zuverlässiger Abschätzung bestehen, da den Überlegungen die Mängel einer „klassischen" Modelltheorie anhaften (punktförmiges Proton, punktförmiges magnetisches Moment, usw.), von denen die feldtheoretische Behandlung frei ist.

[5] Vgl. etwa Falk, G.: Handbuch der Physik, Bd. II. Berlin: Springer 1955.

[6] Vgl. insbesondere Hahn, B., D.G. Ravenhall u. R. Hofstadter: Phys. Rev. **101**, 1131 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 253—260 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Die elastische Streuung von γ-Strahlen bei kleinen Streuwinkeln

Von

Herwig Schopper

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1956)

Die Streuung von γ-Strahlen am Coulomb-Feld des Kernes durch virtuelle Paarerzeugung konnte bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die stets gleichzeitig auftretende Streuung an den Hüllenelektronen (Rayleigh-Streuung) weder theoretisch noch experimentell hinreichend bekannt ist. Um zum besseren Verständnis der Rayleigh-Streuung beizutragen, wurden die Wirkungsquerschnitte für die Streuung von γ-Strahlen mit einer Quantenenergie von 325 keV (Cr^{51}) und 660 keV (Cs^{137}) für Streuwinkel zwischen 2,5 und 20° gemessen. Als Streuer dienten Pb, Cu und Al. Die gestreuten Quanten werden mit einem Szintillationsspektrometer nachgewiesen. Eine Trennung der elastisch von den Compton-gestreuten Quanten ist bei kleinen Winkeln durch Differenzbildung möglich, da der Compton-Streuquerschnitt theoretisch gut bekannt ist. Die gemessenen Wirkungsquerschnitte für die Rayleigh-Streuung werden durch die einfache Formfaktortheorie gut wiedergegeben.

Einleitung

Außer der unelastischen γ-Streuung (Compton-Streuung) gibt es auch eine elastische, die sich aus vier Anteilen zusammensetzt, von denen drei durch Streuung am Kern und eine durch Streuung an den Hüllenelektronen hervorgerufen wird:

1. Streuung durch Bewegung der Kernladung (Thomson-Streuung),
2. Streuung am Coulomb-Feld des Kernes durch virtuelle Paarerzeugung (Potential- oder Delbrück-Streuung),
3. Resonanzstreuung am Kern (diese tritt nur unter besonderen Umständen auf und ist hier gegenüber den übrigen Streuanteilen zu vernachlässigen[1]),
4. Streuung an den gebundenen Elektronen der Hülle (Rayleigh-Streuung).

Von diesen Streuanteilen ist der zweite weitaus am interessantesten. Die Streuung am Coulomb-Feld des Kernes durch virtuelle Paarerzeugung ist eng verwandt mit der Streuung von Licht an Licht. Beides sind nichtlineare Effekte, die in den klassischen Maxwellschen

[1] Levinger, J.S.: Phys. Rev. **84**, 523 (1951).

Gleichungen nicht enthalten sind. Theoretisch wurden bisher die Wirkungsquerschnitte für kleine Streuwinkel berechnet[2]. Experimentell wurde dagegen nur bei großen Streuwinkeln nach diesem Streuanteil gesucht[3–7], da sich dann durch Energiediskriminierung die unelastisch gestreuten Quanten leicht abtrennen lassen. Eine eindeutige Entscheidung, ob die Potentialstreuung auftritt oder nicht, konnte bisher jedoch nicht erreicht werden. Abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten liegt dies in erster Linie daran, daß die drei elastischen, kohärenten Streuanteile nur theoretisch, nicht dagegen experimentell voneinander getrennt werden können. Der Wirkungsquerschnitt für die THOMSON-Streuung ist sehr gut bekannt, da wegen der großen Kernmasse die klassische Rechnung angewendet werden kann. Dagegen zeigte es sich, daß die RAYLEIGH-Streuung weder theoretisch noch experimentell hinreichend untersucht ist, um die Potentialstreuung mit Sicherheit abtrennen zu können. Diese Arbeit soll einen Beitrag zum besseren Verständnis der RAYLEIGH-Streuung liefern, in der Hoffnung, daß dadurch der Nachweis der Potentialstreuung gefördert wird.

Der qualitative Nachweis der RAYLEIGH-*Streuung* von γ-Quanten (die THOMSON-Streuung ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen) gelang erstmalig MEITNER und HUPFELD[8] im Jahre 1932. Trotz zahlreicher weiterer Versuche konnte jedoch erst STORRUSTE[9] durch Verwendung eines Szintillationszählers den Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom Streuwinkel für Blei und Kupfer bestimmen. In den letzten Jahren wurden mehrere Messungen veröffentlicht[3–7,10], die sich jedoch nur auf größere Streuwinkel ($\Theta \gtrsim 20°$) erstrecken, da dann die elastisch von den unelastisch gestreuten Quanten leicht abgetrennt werden können. Außer den Untersuchungen von STORUSTE gibt es keine, bei denen der Streuquerschnitt für kleine Winkel ($\Theta < 15°$) gemessen wurde. Da von STORUSTE nur für eine einzige Quantenenergie (411 keV) Messungen ausgeführt wurden und entsprechend dem damaligen Stande der Entwicklung der Szintillationsspektrometer Mängel (z. B. grobe Energiediskriminierung der gestreuten Quanten) vorhanden waren, wurde hier der Streuquerschnitt für Quantenenergien von 325 keV

---

[2] ROHRLICH, F., u. R. L. GLUCKSTERN: Phys. Rev. **86**, 1 (1952). — BETHE, H. A., u. F. ROHRLICH: Phys. Rev. **86**, 10 (1952).

[3] WILSON, R. R.: Phys. Rev. **82**, 295 (1951); **90**, 720 (1953).

[4] DAVEY, W. G.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 1059 (1953).

[5] STRICKLER, T. D.: Phys. Rev. **92**, 923 (1953).

[6] GOLDZAHL, L., u. P. EBERHARD: C. R. Acad. Sci. Paris **240**, 965 (1955).

[7] COOK, J. R.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **68**, 1170 (1955).

[8] MEITNER, L., u. H. HUPFELD: Z. Physik **75**, 705 (1932).

[9] STORUSTE, A.: Meddelelse Nr. 185 fra Universitetes Fysiske Institutt, Oslo 1951. Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 1197 (1950).

[10] MANN, A. K.: Phys. Rev. **101**, 4 (1956).

Cr(51) und 660 keV (Cs^{137}) mit Pb, Cu und Al als Streuer bei kleinen Winkeln bestimmt. Dabei konnte erstmalig auch bei kleinem Z (Al) die RAYLEIGH-Streuung nachgewiesen werden.

Meßanordnung

Die Meßanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Zwischen Präparat und Zählkristall befindet sich ein Bleizylinder, der die direkte Strahlung abschirmt. Die Streukörper besaßen Ringform mit einer Ringhöhe von 2, 6 und 15 mm (entsprechend den verschiedenen Absorptionskoeffizienten der benutzten drei Metalle) und hatten eine Ringdicke von 2 mm. Um verschiedene Streuwinkel einzustellen, wurden Ringe mit verschiedenen Durchmessern (zwischen 20 und 50 mm) benutzt und der Abstand zwischen Präparat und Zähler verändert (etwa 30 bis 100 cm). Um die Streustrahlung von der Umgebung klein zu halten, wurde das Präparat, der Bleizylinder und der Streuring an Nylonfäden in der Mitte eines großen Raumes aufgehängt.

Die Ausgangsimpulse des Szintillationszählers wurden verstärkt und bei größeren Streuwinkeln ($\Theta \gtrsim 10°$) einem Sechskanal-Diskriminator* (Kanalbreite 4 V) zugeführt. Fig. 2 zeigt für ein Beispiel das Impulsspektrum der direkten Strahlung (Bleizylinder entfernt) und der Streustrahlung. Die Streustrahlung besteht dabei zum überwiegenden Teil aus COMPTON-gestreuten Quanten, deren Energie sich bei dem kleinen Streuwinkel nur wenig von der primären Quantenenergie unterscheidet. Eine Trennung von elastisch und COMPTON-gestreuten Quanten ist daher bei diesem und bei kleineren Streuwinkeln nicht möglich.

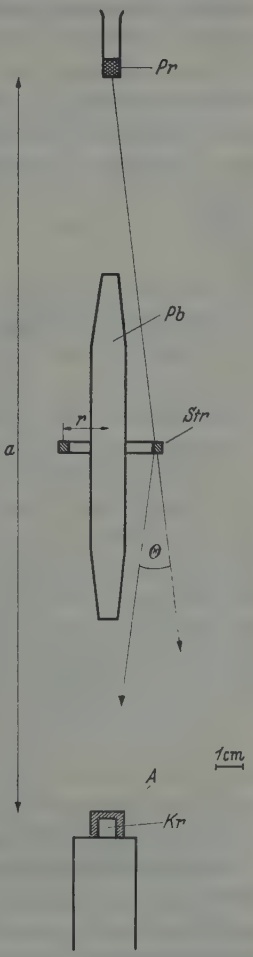


Fig. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung. *Pr* Präparat, *Pb* Bleizylinder, *Str* Streuring aus Al, Cu oder Pb, *Kr* Szintillationskristall, *A* Bleiabschirmung, Θ Streuwinkel. Der Abstand a betrug zwischen 30 und 90 cm, der Radius r zwischen 20 und 50 mm

* Es handelt sich um einen Diffograph [H. GLÄTTLI, P. STOLL u. H. WIDMER, Helv. phys. Acta **27**, 144 (1954)], bei dem die Differenzbildung auf mechanischem Wege durch fallende Stahlkugeln ausgeführt wird und der das Spektrum durch die Kugelzahlen in den verschiedenen Kanälen unmittelbar wiedergibt. Als Voruntersetzer dienten jeweils zwei E 1 T-Dekaden.

Da Präparat und Zählkristall einen Durchmesser von etwa 1 cm besitzen, muß zur Einstellung kleiner Streuwinkel der Abstand Präparat—Kristall groß gemacht werden. Da die Streuintensität mit der vierten Potenz des halben Abstandes abnimmt, war es bei Winkeln unter 10° nicht mehr möglich, das Spektrum der gestreuten Strahlung in tragbaren Beobachtungszeiten aufzunehmen. Die Impulse des Szintillationszählers wurden daher einem Einkanaldiskriminator zugeführt, der auf die Photolinie der primären Quantenenergie eingestellt wurde. Die Kanalbreite (10 V) war etwa gleich der vollen Halbwertsbreite der Photolinie.

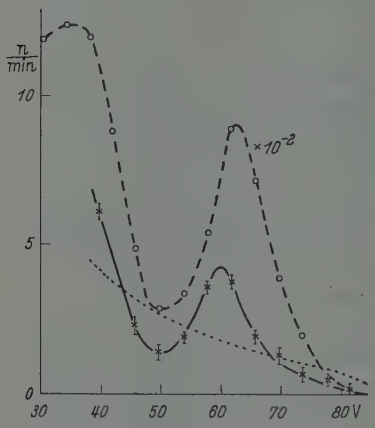


Fig. 2. Impulshöhenverteilung bei Streuung von 660 keV-Quanten (Cs^{137}) an Kupfer für $\Theta = 12{,}5°$. ------ Untergrund; ——— direkte Strahlung (Bleizylinder entfernt); ——— Streustrahlung (Untergrund jeweils abgezogen, Kanalbreite 4 V)

Der Zählkristall wurde mit einer 2 mm dicken Bleiabschirmung umgeben. Diese absorbiert in erster Linie die unter großen Winkeln von der Umgebung COMPTON-gestreuten Quanten. Dadurch wird die zufällige Überlagerung zweier energiearmer Quanten, die ein elastisch gestreutes vortäuschen könnten, sehr unwahrscheinlich gemacht.

Für die Messungen wurde ein Cr^{51}-Präparat von etwa 50 mC und ein Cs^{137}-Präparat von etwa 1 mC verwendet. Die Zählraten mit Streukörper lagen nur etwa 10 bis 300% über denjenigen ohne Streukörper. Um eine ausreichende statistische Genauigkeit zu erzielen, waren daher lange Meßzeiten erforderlich. Um langsame Änderungen der Elektronik unschädlich zu machen, wurde abwechselnd mit und ohne Streukörper gemessen. Der Wechsel erfolgte 20 bis 30mal jeweils nach $^1/_2$ bis 1 Std.

Außerdem wurde bei unverändertem Abstand zwischen Präparat und Zählkristall die direkte Strahlung gemessen. Bei bekannten geometrischen Abmessungen und bekannten Massen der Streuringe lassen sich die Streuquerschnitte aus dem Verhältnis Streuintensität zu Intensität der direkten Strahlung berechnen, ohne daß die absolute Präparatstärke und die Ansprechwahrscheinlichkeit* des Zählers bekannt sind.

Dabei müssen noch zwei Störeffekte berücksichtigt werden. Die einfallende und die gestreute Strahlung wird zum Teil im Streuring absorbiert. Um diese Schwächung rechnerisch berücksichtigen zu können, wurden für die untersuchten Quantenenergien und Streusubstanzen die

* Auch die Ansprechwahrscheinlichkeit für die unter sehr kleinen Winkeln COMPTON-gestreuten Quanten ist unverändert, da hierbei praktisch keine Änderung der Quantenenergie eintritt.

Absorptionskoeffizienten gemessen, indem an die Stelle des Bleizylinders verschieden dicke Absorber gebracht wurden. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 angegeben. Die gemessenen Werte stimmen mit theoretischen[11] befriedigend überein.

Tabelle 1. *Gemessene Absorptionskoeffizienten für γ-Quanten* (in cm^{-1})

Absorber	Pb	Cu	A
Quantenenergie 325 keV	3,82	0,903	0,263
Quantenenergie 660 keV	1,23	0,600	0,196

Bei großen Abständen zwischen Präparat und Zählkristall wird die Streuung an Luft merkbar. Während sie sich ohne Streuring voll auswirken kann, wird sie bei seiner Anwesenheit geschwächt. Der Untergrund bei der Messung mit und ohne Streuring ist daher verschieden. Die Größe dieses Unterschiedes wurde auf folgende Weise abgeschätzt: Bei einem Abstand zwischen Präparat (Cr^{51}) und Zählkristall von 90 cm wurde an die Stelle des Streurings ein Bleiringzylinder gebracht ($\varnothing =$ 20 mm, Ringdicke = 2 mm), der eine Zylinderhöhe von 25 mm besaß. Dadurch wird die auf ihn auffallende Strahlung (direkte Strahlung vom Präparat und an Luft gestreute) und die im Blei entstehende Streustrahlung* praktisch vollständig absorbiert. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Ohne Präparat und ohne Bleiring $7{,}9 \pm 0{,}1$ Imp/min; mit Präparat, ohne Bleiring $9{,}9 \pm 0{,}1$ Imp/min; mit Präparat, mit Bleiring $9{,}8 \pm 0{,}1$ Imp/min. Eine Streuung an Luft tritt zwar auf, aber ihre Absorption durch den Streuring liegt innerhalb der Meßfehler.

Meßergebnisse und Diskussion

In Fig. 3 sind die Meßergebnisse für eine Quantenenergie von 325 keV und in Fig. 4 für 660 keV dargestellt. Wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt wurde, konnten die differentiellen Streuquerschnitte absolut bestimmt werden, eine Anpassung der Meßpunkte an die theoretischen Werte erfolgte nicht.

Die ausgezogenen Kurven wurden berechnet. Sie stellen die Summe aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt für COMPTON-Streuung (gestrichelte Kurven) und für RAYLEIGH-Streuung (strichpunktierte Kurven) dar. Die THOMSON-Streuung ist zu vernachlässigen ($d\sigma/d\Omega \lesssim 10^{-29}$ cm^2/sterad).

* Die an der Zylinderwand entstehende Streustrahlung ist zu vernachlässigen, da die Quanten praktisch parallel zur Zylinderachse einfallen (Abweichung $\lesssim 1{,}5°$).

[11] Vgl. DAVISSON: β- and γ-Ray Spectroscopy, herausgegeben von K. SIEGBAHN 1955, Anhang I.

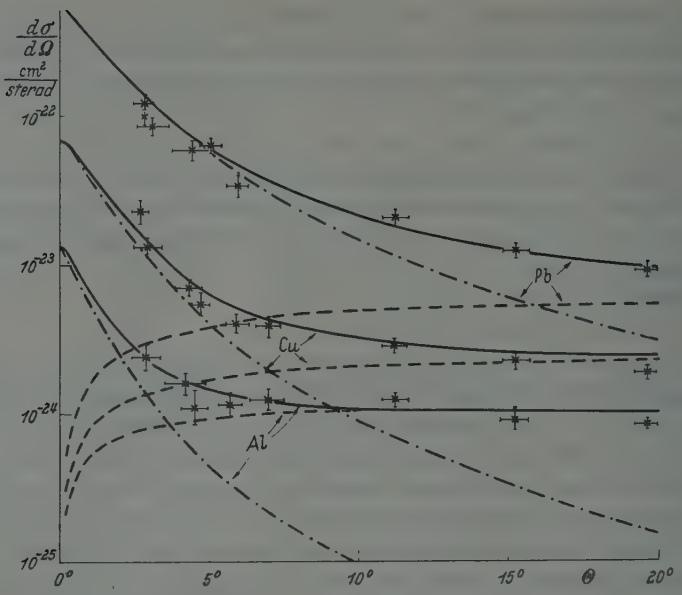


Fig. 3. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung von 325 keV-Quanten (Cr^{51}) an Pb, Cu und Al in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ. Die Meßpunkte sind an keiner Stelle an die theoretischen Kurven angepaßt. Die senkrechten Balken an den Meßpunkten geben den mittleren statistischen Fehler, die waagerechten die Winkelauflösung an. ––––– Berechneter Wirkungsquerschnitt für COMPTON-Streuung; –·–·– berechneter Wirkungsquerschnitt für RAYLEIGH-Streuung (Formfaktortheorie mit THOMAS-FERMI-Modell); ——— Summe aus beiden Anteilen

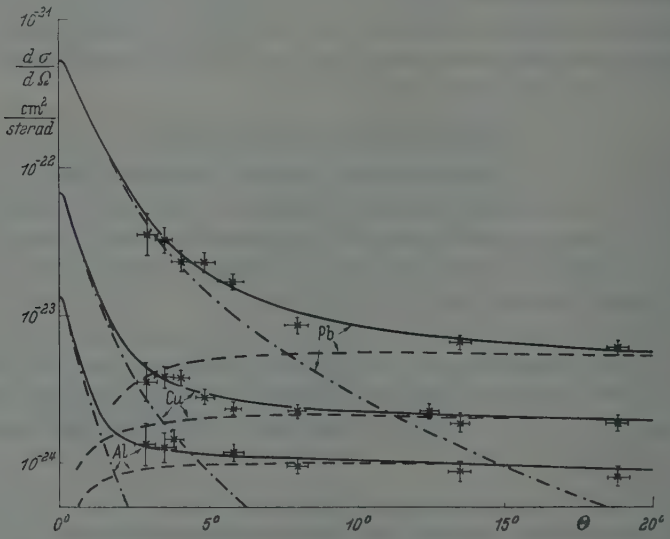


Fig. 4. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung von 660 keV-Quanten (Cs^{137}) an Pb, Cu und Al in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ. Im übrigen vgl. Fig. 3

Bei der Berechnung des COMPTON-Streuquerschnittes muß bei kleinem Streuwinkel die Bindung der Elektronen berücksichtigt werden. Die Kurven wurden einer Übersicht von WHITE[12] entnommen, in der verschiedene Theorien gegenübergestellt wurden. Die Abweichungen sind klein und haben hier keinen Einfluß, da der Streuquerschnitt für die elastische Streuung bei sehr kleinen Winkeln mehr als eine Zehnerpotenz größer ist.

Die Wirkungsquerschnitte für die RAYLEIGH-Streuung wurden der Formfaktortheorie von FRANZ[13] entnommen, der das THOMAS-FERMI-Modell zugrunde liegt.

Bei größeren Streuwinkeln ($\Theta \gtrsim 10°$) überwiegt die COMPTON-Streuung. Die Übereinstimmung der Meßpunkte mit den berechneten Kurven in diesem Winkelbereich ist eine gute Kontrolle, daß das Meßverfahren richtige Ergebnisse liefert. Die Messungen zeigen in allen Fällen die Zunahme des Streuquerschnittes mit abnehmendem Streuwinkel infolge der RAYLEIGH-Streuung. Bei einer Quantenenergie von 325 keV ist dieser Anstieg auch beim Aluminium sicher vorhanden. Für so kleine Z konnte die RAYLEIGH-Streuung für γ-Quanten bisher nicht nachgewiesen werden.

Die Tatsache, daß die Messungen mit den Vorhersagen der Formfaktortheorie gut übereinstimmen, bedarf einer besonderen *Diskussion*. Die Zugrundelegung des THOMAS-FERMI-Modells stellt eine grobe Näherung dar. Von verschiedenen Autoren wurden verbesserte Formfaktorrechnungen durchgeführt, bei denen die Schalenstruktur der Hülle berücksichtigt wurde. Eine ausführliche Gegenüberstellung solcher Rechnungen wurde von NELMS und OPPENHEIM[14] mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Abweichungen gegenüber dem THOMAS-FERMI-Modell nur wenige Prozent betragen.

Bei allen diesen Theorien werden nichtrelativistische Eigenfunktionen benutzt. Von BETHE und LEVINGER[15] wurden Formfaktorrechnungen mit DIRAC-Funktionen, allerdings nur für K-Elektronen, ausgeführt. BROWN und WOODWARD[16] und ROHRLICH und ROSENZWEIG[17] zeigten, daß bei großem Streuwinkel der Beitrag der L-Elektronen zur Streuamplitude nur etwa $^1/_8$ derjenigen der K-Elektronen ausmacht. Bei kleinen Streuwinkeln dagegen kann die L-Schale ebensoviel wie die K-Schale beitragen[18].

[12] WHITE, G.: National Bureau of Standards Rep. Nr. 2763 (1953).
[13] FRANZ, W.: Z. Physik **95**, 652 (1935); **98**, 314 (1936).
[14] NELMS, T., u. I. OPPENHEIM: J. Res. Nat. Bur. Stand. **55**, 53 (1955).
[15] LEVINGER, J.S.: Phys. Rev. **87**, 656 (1952).
[16] BROWN, G., u. J. WOODWARD: Proc. Phys. Soc. Lond. A **65**, 977 (1952).
[17] ROHRLICH u. ROSENZWEIG: Mitgeteilt in 15.
[18] OPPENHEIM, J.: Mitgeteilt in 10.

Die Gültigkeit aller dieser Formfaktortheorien ist jedoch aus mehreren Gründen fraglich: 1. Die Bindung der Elektronen in virtuellen Zwischenzuständen wird bei der Formfaktortheorie außer acht gelassen. Bei Berücksichtigung der Bindung erhält man unter Umständen gegenüber der Formfaktortheorie doppelt so große Streuamplituden[19]. 2. Die Formfaktorrechnungen gelten nur bei der nichtrelativistischen Annahme, daß die Änderung des Quantenimpulses klein gegen $m_0 c$ (m_0 Ruhmasse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit) ist. LEVINGER[20] zeigte an einem Beispiel, daß die relativistischen Korrekturen 25% der Formfaktoramplitude betragen können. 3. Der imaginäre Anteil der Streuamplitude (absorptive Streuung) wird bei den Formfaktortheorien gegenüber dem reellen (dispersive Streuung) vernachlässigt. In vielen Fällen ist diese Näherung statthaft, doch fanden GREIFINGER, LEVINGER und ROHRLICH[21], daß bei der Streuung von 1,33 MeV-Quanten an Blei die absorptive Streuamplitude $^3/_5$ der dispersiven ausmachen kann.

Das Zusammenwirken dieser Korrektionen bei verschiedenen Quantenenergien und Streuwinkeln ist sehr schwierig abzuschätzen. Verfeinerte Rechnungen, bei denen alle Effekte berücksichtigt werden, sind numerisch sehr umfangreich und wurden bisher nur für zwei Spezialfälle ausgeführt. BRENNER, BROWN und WOODWARD[22] berechneten die Streuung von 0,163 MeV-Quanten und BROWN und MAYERS[23] von 0,326 MeV-Quanten an Quecksilber in Abhängigkeit vom Streuwinkel. In beiden Fällen zeigte sich, daß die Ergebnisse der genauen Rechnung nur geringfügig von denen der primitiven Formfaktortheorie abweichen. Sollte sich zeigen, daß dieser Befund auch für höhere Quantenenergien und andere Streusubstanzen gilt, dann ist die Übereinstimmung der Meßpunkte mit den ausgezogenen Kurven in den Fig. 3 und 4 verständlich.

Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN danke ich für die Ermöglichung dieser Untersuchungen und für seine fördernde Unterstützung.

[19] Siehe Fußnote 16 auf S. 259.

[20] Siehe Fußnote 15 auf S. 259.

[21] GREIFINGER, P., J. LEVINGER u. F. ROHRLICH: Phys. Rev. **87**, 663 (1952).

[22] BRENNER, S., G.E. BROWN u. J.B. WOODWARD: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **226**, 59 (1955).

[23] BROWN, G.E., u. D.F. MAYERS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **234**, 387 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 261—263 (1957)

Istituto di Fisica dell'Università-Roma
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare-Sezione di Roma

Quantum Numbers of the Lee-Yang Parity Doublet Theory of Strange Particles

By
R. Gatto

(Eingegangen am 26. September 1956)

The commutation rules between the relevant operators of the Lee-Yang parity doublets theory of strange particles are derived. It is shown that new quantum numbers can be constructed which provide new selection rules in physically important cases.

Recent experimental results show that all K-mesons have same mass, same apparent lifetime, and same cross sections in strong interactions. On the other hand the statistics of $K^+_{3\pi}$ decays show that the particle responsible for such decays cannot disintegrate according to the $K^+_{2\pi}$ mode. A simplest possibility is to assume that two different K-mesons exist, the τ and the ϑ. In this case a symmetry principle could be responsible for the $\tau - \vartheta$ mass degeneracy. Lee and Yang[1] have discussed the minimum form of such symmetry principle and have shown that it leads to postulate the invariance of the strong part of the total hamiltonian with respect to an operation of parity conjugation. It then follows that all particles of odd strangeness exist in parity doublets. The two members of a parity doublet have same cross sections in strong interactions. The equality of the measured K-meson lifetimes remains unexplained in this theory.

It is assumed in the parity doublet theory that a parity conjugation operator C_P can be constructed which commutes with the charge Q, with the heavy particle number N, with the charge conjugation operator C, and with the isotopic spin $\vec{I}$,

$$[C_P, Q] = 0, \quad [C_P, N] = 0, \quad [C_P, C] = 0, \quad [C_P, \vec{I}] = 0.$$

C_P commutes with the strangeness S, defined by $S = 2Q - 2I_3 - N$

$$[C_P, S] = 0$$

and it commutes or anticommutes with the parity operator according to the strangeness is even or odd respectively

$$C_P P - (-)^S P C_P = 0.$$

[1] Lee, T.D., and C.N. Yang: Phys. Rev. **102**, 290 (1956).

Various authors[2] have shown the convenience of introducing the operator $G = Ce^{i\pi I_2}$, which effects a charge symmetry followed by a charge conjugation. Moreover we shall introduce the operators $E = CC_P$ and $F = GC_P$. The conservation of the quantum numbers E and F for strong interactions provides new selection rules. The operators C and E satisfy the following commutation rules

$$[C, Q]_+ = 0 \qquad [E, Q]_+ = 0$$
$$[C, N]_+ = 0 \qquad [E, N]_+ = 0$$
$$CP - (-)^N PC = 0 \qquad EP - (-)^{N+S} PE = 0$$
$$[C, S]_+ = 0 \qquad [E, S]_+ = 0$$
$$[C, C_P] = 0 \qquad [E, C_P] = 0$$
$$[C, G] = 0 \qquad [E, G] = 0$$
$$[C, E] = 0$$
$$[C, F] = 0 \qquad [E, F] = 0.$$

The operators G and F satisfy the commutation rules

$$[G, N]_+ = 0 \qquad [F, N]_+ = 0$$
$$[G, C] = 0 \qquad [F, G] = 0$$
$$GP - (-)^N PG = 0 \qquad FP - (-)^{N+S} PF = 0$$
$$[G, S]_+ = 0 \qquad [F, S]_+ = 0$$
$$\left[G, \vec{I}\right] = 0 \qquad \left[F, \vec{I}\right] = 0$$
$$[G, C_P] = 0 \qquad [F, C_P] = 0$$
$$[G, E] = 0 \qquad [F, E] = 0$$
$$[G, F] = 0.$$

The charge Q is affected by the G and by the F transformations in a more complicate way

$$GQG^{-1} = FQF^{-1} = Q - (N + S).$$

Note also that $C^2 = E^2 = 1$, while $G^2 = F^2 = (-)^{N+S}$.

It is of interest to remark the formal similarity of the commutation rules satisfied by N and by S

$$[N, Q] = 0 \qquad [S, Q] = 0$$
$$[N, C]_+ = 0 \qquad [S, C]_+ = 0$$
$$[N, S] = 0$$

[2] PAIS, A., and R. JOST: Phys. Rev. **87**, 871 (1952). — MICHEL, L.: Nuovo Cim. **10**, 319 (1953). — LEE, T.D., and C.N. YANG: Nuovo Cim. **3**, 749 (1956).

$$\begin{aligned} [N, \vec{I}] &= 0 \qquad [S, \vec{I}] = 0 \\ [N, G]_+ &= 0 \qquad [S, G]_+ = 0 \\ [N, C_P] &= 0 \qquad [S, C_P] = 0 \\ [N, E]_+ &= 0 \qquad [S, E]_+ = 0 \\ [N, F]_+ &= 0 \qquad [S, F]_+ = 0. \end{aligned}$$

The two operators N and S play a similar algebraic role in the theory[3], but only as far as all weak interactions are neglected. In the presence of weak interactions S conservation ceases to hold while N conservation is absolute.

The foregoing results can be applied to discuss the selection rules in the annihilation of a nucleon-antinucleon system into a pair of K-mesons. Strangeness conservation only permits annihilation into a K and an anti K. In the nucleon-antinucleon system the parity eigenvalue is $P = (-)^{L+1}$ where L is the relative orbital angular momentum, the eigenvalue of C (only in the cases where total charge is zero) is $C = (-)^{L+s}$, s being the resultant of the spins ($\vec{L} + \vec{s} = \vec{J}$ is the total angular momentum), the eigenvalue of G is $G = (-)^{L+s+I}$, and, assuming $C_P = 1$ for ordinary particles, the eigenvalues of E and of F coincide in each state with those of C and G respectively. We assume the τ pseudoscalar and the ϑ scalar. For a $\tau + \bar{\tau}$ or $\vartheta + \bar{\vartheta}$ system the eigenvalue of P is $P = (-)^J$, the eigenvalue of C (in the cases with total charge zero) is $C = (-)^J$, and the eigenvalue of G is $G = (-)^{J+I}$. For a $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ system the eigenvalue of P is $P = (-)^{J+1}$, the eigenvalue of E (in the cases with total charge zero) is $E = (-)^J$, and that of F is $F = (-)^{J+I}$. From such assignments of quantum numbers, assuming that all weak and electromagnetic interactions can be neglected, one obtains the following selection rules. For a $\bar{p} - p$ (or $\bar{n} - n$) system: singlet states cannot annihilate into $\tau + \bar{\tau}$ or $\vartheta + \bar{\vartheta}$ (because of P-conservation), triplet states with $J = L - 1$ cannot annihilate into $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ (P), triplet states with $J = L$ cannot annihilate neither into $\tau + \bar{\tau}$ or $\vartheta + \bar{\vartheta}$ (P, C) nor into $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ (E), triplet states with $J = L + 1$ cannot annihilate into $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ (P). For a $\bar{p} - n$ (or $\bar{n} - p$) system: singlet states cannot annihilate into $\tau + \bar{\tau}$ or $\vartheta + \bar{\vartheta}$ (P), triplet states with $J = L - 1$ cannot annihilate into $\vartheta + \bar{\tau}$ or $\tau + \bar{\vartheta}$ (P), triplet states with $J = L$ cannot annihilate neither into $\tau + \bar{\tau}$ or $\vartheta + \vartheta$ (P, G) nor into $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ (F), triplet states with $J = L + 1$ cannot annihilate into $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ (P). Note the physically interesting result that nucleon-antinucleon triplet states cannot annihilate into $\tau + \bar{\vartheta}$ or $\vartheta + \bar{\tau}$ (if C_P conservation holds), but only into $\tau + \bar{\tau}$ or $\vartheta + \bar{\vartheta}$.

[3] A closer correspondence exists between N and $U = N + S$.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 264—270 (1957)

From the Department of Physics, University of Allahabad (India)

Colour Centers and X Ray Spectra of Potassium Halide Crystals

By

Amar Nath Nigam

(Eingegangen am 16. Mai 1956)

Possible correlations of the energy levels arising due to colour centers in a potassium halide crystal with the X-ray absorptions fine structure of potassium ion are discussed. Influence of the inner ionisation on the activation energy of the ions and on the potential surrounding them has been estimated using approximate equations.

1. Introduction

The similarities in the X-ray K-absorption fine structures and the emission K_β-spectrum of copper were pointed out for the first time by Stephenson (1940). A peak in the emission curve must correspond to a valley in the absorption curve. However one notices that the influence of chemical binding becomes marked at longer wavelengths because of greater dispersion. The absorption structures for potassium in halides have been studied in detail by Kiyono (1952). Recently Kiyono (private communication of an unpublished work) has studied the K_β-emission spectra of the same compounds. It is interesting to find that a few structural maxima reported previously in absorption by Kiyono have their corresponding ones in the emission spectra. Several structures lie in between, which do not have their corresonding structures in emission. It will be shown here that these structures can be nicely correlated with colour centers by approximate equations.

2. Identification of Spectra

In the emission process the inner vaccancy of the atom is filled in by the outer electrons of the solid state bands in the beta region of the K-spectrum of potassium, and if the impurity bands are unfilled, no corresponding structures in emission will be observed. During absorption, the ejected photo-electron *can* go and stay in an impurity level which during emission had not given a structure. Kiyono reports that the absorbers after being used were found to be coloured. During absorption the crystal is bombarded by the X-ray photons. This in itself can give rise to exitation and some of the impurity levels may be filled, which latter on will act as forbidden levels and give new structures as peaks in the absorption spectra's microphotometrecurve. The peaks in

the absorption (denoted by GREEK letters), which show a similarity with a line in the emission can be attributed due to this fact. Table 1

Table 1. *All the values are in x.u.*

	Potassium Chloride		Potassium Bromide		Potassium Iodide	
	Emission	Absorption	Emission	Absorption	Emission	Absorption
$\beta_5(2)$	3424·4	α 3423·5	3424·3	α 3424·2	—	—
$\beta_5(3)$	3415·2	D 3414·9	3415·2	δ 3415·5		
$\beta'''(1)$	3406·0	E' 3406·6	3405·5	H 3405·4	3406·2	ϑ 3406·7
β'''	3404·2	I 3404·7	3404·2	F 3402·6	3404·3	(i) 3404·2
β''''	3396·7	λ 3396·1	3396·5	—	3397·1	F'' 3396·8
$\beta''''(1)$	3392·0	F 3391·7	3392·3			

lists out the structures with their corresponding emission lines. The alphabets A, B, C, D, etc. denote valleys.

Absorption structures that lie between A and D, D and E' and E' and I etc. correspond to transition of the ejected electron to an unfilled level which may or may not be an impurity level — which further can be decided by the formula giving the distances of the solid state structures from the absorption discontinuity:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m d^2} . \qquad (1)$$

Table 2. *Identification of Absorption structures in Potassium Chloride*

Symbol of the structure	Distances in eV from K-Edge	Identification
A	1·4	corresponds to $n = 1$ in (2) 1·31 eV Colour level
α	3·0	level filled during X-ray abs. (line β_5 (2))
B	5·0	corresponds to $n = 1$ in (1) (5·273 eV)
β	7·1	
C	7·7	
—	9·4	
—	10·3	
γ	11·3	
D	12·1	corresponds to $\beta_5(3)$ line, also to $n = 3$ in (2) (colour level 11·9 eV)
δ	13·0	
D'	14·9	
δ'	15·6	
E	17·5	
ε''	20·0	
E'	20·9	corresponds to line β''' and to $n = 2$ in (1) (21·09 eV)
ε'	22·3	
—	22·9	
ε	23·9	
F	26·9	
—	29·3	
—	30·7	
—	32·2	corresponds to $n = 5$ in (2) (colour level 32·95 eV) and to line β''''

Levels that do not fit in the above formula, can be due to either foreign impurity centers or the potential box with a vaccant latticepoint, the

Table 3. *Identification of absorption structures in Potassium Bromide*

Structure	Distances from Edge (eV)	Identification
A	1·1	corresponds to $n = 1$ in (1·18 eV Colour level) Equ. (2).
α	2·4	Impurity level filled during absorption, and also see line β_5 (2)
B	4·2	corresponds to $n = 1$ in (1) (4·75 eV)
β	6·3	
C	7·2	
γ	8·8	
D	9·6	impurity level filled during absorption, also see line β_5 (3)
δ	11·7	
—	12·6	
δ'	13·6	
E	16·3	
ε'	18·5	
E'	19·8	corresponds to $n = 2$ in (1) (19·028 eV)
ε	21·5	
H	22·4	corresponds to line β''' (1)
—	23·4	
F	25·4	corresponds to line β'''

Table 4. *Identification of structures in Potassium Iodide*

Structure	Distances from Edge (eV)	Identification
A	1·6	corresponds to $n = 1$ in (2) (colour level 1·04 eV)
α	2·3	
B	3·4	
β	6·0	
C	6·9	
γ	8·2	
D	9·1	corresponds to $n = 3$ in (2) (colour level 9·38 eV)
δ	10·5	
D'	11·1	
δ'	11·7	
$E(G)$	16·0	corresponds to $n = 2$ in (1) (16·692 eV)
ε	18·2	
—	20·6	
— (ϑ)	21·2	impurity level filled during X-ray absorption, also see line β''' (1)
F	22·4	
— (i)	23·9	impurity level filled during absorption, also see line β'''
—	25·1	$n = 5$ in (2) has a value 26·08 (Colour Center)
ζ'	27·1	
F'	28·6	
ζ	30·0	
F''	31·8	corresponds to line β''''
ζ''	33·8	
G	37·1	corresponds to $n = 3$ in (1) (37·557 eV)

dimension of the potential box will naturally be twice that of the box represented by (1). To a very rough approximation the energy states of this box will be given by

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m(2d)^2}. \qquad (2)$$

"d" in (1) has been replaced by "$2d$". We shall see latter that (2) gives to an approximate degree an estimate which is in agreement with the optical lines observed in the absorption spectra of these crystals. Equ. (1) and (2) are infact much inexact, still it is surprising to see the observed agreement.

3. Comparision with Optical data

Hilsch and Pohl (1930) and Schneider and O'Bryan (1937) (to be refered as H & P and S & O) studied the optical absorption lines of these crystals in the far Ultraviolet. The case of Potassium Chloride will be discussed first.

Table 5. *Optical and X-Ray Absorption in Potassium Chloride*

Observers	Lines		Expected-values		
			By Equ. (2)		By X-Ray data on absorption
	Å	eV	value in eV	Transition	
S & O'B	1310	9·535	10·59	$n=3$ to $n=1$	10·79 ($D-A$)
H & P	1620	7·629	6·63	$n=3$ to $n=2$	—

The values listed in the column under Equ. (2) are the differences in eV for various n_s calculated by (2). X-ray data corresponding to 10·79 eV can be seen as the difference between D and A structures identified as due to the colour center.

We will now compare the case of Potassium Bromide.

Table 6. *Optical and X-Ray Absorption in Potassium Bromide*

Observer	Lines		Expected-values		
			By Equ. (2)		By X-Ray data
	Å	eV	value in eV	Transition	
S & O'B	1460	9·071	8·32	$n=4$ to $n=3$	no structure for these values of n
H & P	1730	7·14	no level diff. corresponds	—	8·5 (Diff. in eV between D & A)

4. Influence of inner ionisation on Activation Energy

The activation energy W_H or the work required to remove an ion from its original position in the lattice is intimately connected with the number of Schottky defects, produced, which further create colour

centers of F type. Using the data available on K_ρ emission and absorption spectra of Potassium Halides an attempt will be made to investigate the influence of inner ionisation on W_H.

$$W_H = W_L - \tfrac{1}{2}\, e \cdot \Phi, \tag{3}$$

where $e\Phi$ is the potential round the ion and W_L is the lattice energy. The method of evaluating W_H is due to BOSE (1945). The outer M-levels in K^+ and Cl^- in KCl are the overlapping ones and therefore contribute to the valance band. If one can estimate K_∞ i.e. energy required to remove a K-electron completely out of the field of the parent ion (K^+ or Cl^-) the ion remaining well inside the crystal, the energy difference of K_∞ (of K^+) with various satellites of K_β will give the energy values ψ of various M-levels taking part in the transition during an inner multiple-ionisation. The K_β emission spectrum of K^+ has lines with frequencies *higher* than K_∞, which give negative values of ψ. The obvious expanation is that the levels corresponding to such transition lie outside the critical potential of the atom and are purely lattice levels and do not possess any property characteristic neither to the atom nor to the valence. Using PAULING'S equation (1929) K_∞ can be calculated;

$$h\nu_{\text{abs}} = h\nu_{\text{free ion}} \pm e\Phi^{\odot} - E_{\text{cryst}} \tag{4}$$

where $e\Phi^{\odot} = \dfrac{\alpha e^2}{r}$, α is the MADELUNG constant and E_{cryst} is the electron affinity of the ion. Table 7 shows calculation of K_∞. λ_{K_∞} for free K^+ ion is 3415·3 x.u. or 3582·348 eV.

Table 7. *List of K for Potassium Halides. Data in eV*

Crystal	λ_{K_∞} for free ion	$e\Phi^{\odot} - E_{\text{cryst}}$	K_∞ in cryst.
KCl . .	3582·348	7·6 −5·3 = 2·3	3584·648
KBr . .	3582·348	7·97 − 5·2 = 2·77	3585·118
KI. . .	3582·348	7·0 −5·6 = 1·4	3583·748

Table 8 lists out ψ values for each transition in emission spectra KIYONO'S data (unpublished) has been used.

W_H can now be calculated using the following cycle;

1. Remove the alkali ion (which is also ionised in one or more of its inner shells) from the crystal; the work required is W_H.

2. Bring an electron from infinity to make the outer core of the ion filled. The work done is $-I$, where I is the ionisation potential of the atom.

3. Now replace the atom back in the crystal.

The total work done is

$$\pm\psi = W_H - I. \tag{5}$$

Table 8. *Data in eV.* $\psi = K_\infty - K_\beta$

Line	KCl $K_\infty = 3584{\cdot}648$		KBr $K_\infty = 3585{\cdot}118$		KI $K_\infty = 3583{\cdot}748$	
	K_β	ψ	K_β	ψ	K_β	ψ
$\beta_0(3)$	3530·149	54·499	3529·869	55·249	3529·869	53·879
$\beta_0(2)$	3534·909	49·739	3535·589	49·529	3534·769	48·979
β_0	3542·389	42·259	3541·389	43·729	3541·389	42·359
$\beta_0(1)$	3546·059	38·589	3545·249	39·869	3545·109	38·639
β'	3555·999	28·649	3556·269	28·849	3555·899	27·889
$\beta_1(1)$	3579·119	5·529	3579·399	5·719	3579·839	3·909
β_1	3587·559	− 2·911	3587·599	− 2·441	3587·559	− 3·811
β''	3591·909	− 7·261	3591·909	− 4·791	3591·639	− 7·891
$\beta''(1)$	3596·269	− 11·621	3596·539	− 6·791	3596·679	− 13·931
β_5	3600·202	− 15·554	3601·029	− 11·421	3601·709	− 17·961
$\beta_5(1)$	3606·059	− 21·411	3607·289	− 15·911	3607·289	− 23·541
$\beta_5(2)$	3611·098	− 26·45	3611·229	− 26·111	—	—
$\beta_5(3)$	3620·889	− 36·241	3620·889	− 35·771	—	—
$\beta'''(1)$	3630·689	− 46·041	3631·249	− 46·131	3630·419	− 46·671
β'''	3632·589	− 47·941	3632·589	− 47·471	3632·459	− 48·711
β''''	3640·619	− 55·971	3640·889	− 55·771	3640·209	− 56·561
$\beta''''(1)$	3645·649	− 61·001	3645·379	− 60·261	—	—

K_β, line is known to arise out of a normal X-ray transition, i.e. from an atom singly ionised in the inner shell. After the transition is over, the atom becomes neutral. But in cases of satellite transitions the atom remains ionised both before and after the transition. The value of I for β, can be taken as just the value for a normal atom i.e. about 4·32 eV for Potassium atom, neglecting the influence of inner ionisation on the value of I, the remaining effect on W_H is still noteworthy

$$\begin{aligned} W_H &= \pm\psi + I \quad \text{for} \quad \beta_1 \text{ in KCl} \\ &= -2{\cdot}91 + 4{\cdot}32 \\ &= 1{\cdot}41 \text{ eV} \end{aligned}$$

while for β_5, the next intense line,

$$\begin{aligned} W_H &= -15{\cdot}554 + 4{\cdot}32 \\ &= -11{\cdot}234 \text{ eV}. \end{aligned}$$

The other lines are very faint and thus need not be attached much consideration. The activation energy decreases as the atom is more and more ionised in the inner shell. For a particular ionisation, if the value of W_H corresponds just to the kinetic energy of vibration of the atom in the lattice, the creation of a vaccant center will be most probable.

W_H with positive sign means the work required to be done on the atom for its removal from the lattice point, similarly one can extend the interpretation of the negative sign as the amount of excess energy that will be possesed by the atom, above the energy required to create a hole.

Effect on the surrounding potential. It is evident by virtue of (3) that the variations in W_H can be of use in estimating the effects produced on the corresponding term $e\Phi$. W_L will remain uneffected as its magnitude $\pm\frac{\alpha e^2}{r}$, has no variable term. α depends on the structure and is the same for all the face-centered or body-centered lattices, the changes in r produced due to polarisation are negligible, they are no doubt of a comparable order if the whole atom is removed. Thus

$$W_{H\beta_1} \sim W_{H\beta_5} = \frac{e}{2}\,(\Phi_{\beta_1} \sim \Phi_{\beta_5})$$

giving

$$\Phi_{\beta_1} \sim \Phi_{\beta_5} = 25{\cdot}288/e.$$

Other types of ions e.g. Br, I, etc. excepting Cl, in Potassium compounds will not suffer simultaneous ionisation, in the inner shells. This means a creation of temporary anisotropy in pot. halides excepting KCl, because the atomic no. of Cl is close to K, and both the ions will suffer simultaneous ionisation. It may be remarked here that the absorption experiments of polarised X-rays with single slab crystals performed by KROGSTAD, NELSON, and STEPHENSON have revealed that the fine structures of Cl edge are dependent on the direction of ejection of the photoelectron for NaCl and not for KCl. Recently the author (1955) has advanced the above suggestion for explaning the effect observed with polarised X-rays.

Acknowledgement. The author is indebted to Dr. S. KIYONO of Physics Deptt. Tohoku University, Sendai Japan for intimating his unpublished data on Satellites of Potassium in various compounds.

References

[*1*] BOSE, H.N.: Proc. Nat. Inst. Sci. India **11**, 133 (1945). — [*2*] HILSCH, R., and R.W. POHL: Z. Physik **59**, 812 (1930). — [*3*] KIYONO, S.: Sci. Rep. Tohoku Univ., ser. I, **36**, No 1 (1952). — [*4*] KROGSTAD, R., W. NELSON and S.T. STEPHENSON: Phys. Rev. **92**, 1394 (1953). — [*5*] NIGAM, A.N.: Physica, Haag **21**, 924 (1955). — [*6*] PAULING, L.: Phys. Rev. **34**, 954 (1929). — [*7*] SCHEIDER, E.G., and H.M. O'BRYAN: Phys. Rev. **51**, 293 (1937). — [*8*] STEPHENSON, S.T.: Phys. Rev. **58**, 877 (1940).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 271—276 (1957)

From the College of Science, Nagpur, India

Transistor action on natural galena surface after heat treatment with H_2S

By

J. N. Das and P. V. Khandekar

With 4 figures in the text

(Eingegangen am 29. August 1956)

The n-type diode characteristics of natural galena change over to p-type after heat treatment in H_2S. These galena surfaces treated with H_2S were found to show transistor action and photovoltaic effects also.

A study of the cleaved surfaces of such galena crystals after heat treatment in H_2S revealed that the spreading resistance R_s increases upto a certain depth, below the outer surface indicating the existence of a high resistivity layer.

On removing surface layers by carefully scraping with sand paper (a) the rectifying characteristics improved, and (b) photovoltaic effects could be observed. Under these conditions transistor action with current gain $= 0{\cdot}83$ and voltage gain of about 4 could be obtained.

Introduction

Transistor action on natural p-type galena has been reported by Banbury, Gebbie and Hogarth [*1*]. These authors have reported a maximum voltage gain of about 150 and current gain 0·33. Hogarth [*4*] has pointed out that p-type galena specimens of conductivity about $2\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, having carrier concentration of the order 2×10^{17} per c.c. show photoeffects as well as transistor action. We [*3*] have earlier studied the rectifying action of p-type galena surfaces obtained from natural n-type galena after heat treatment in H_2S. It was therefore of interest to see if such p-type galena surfaces would show transistor action as well.

It is well known that if a crystal of a compound is heated in the vapour of one of the constituent elements, the gaseous atoms of that element penetrate into the crystal lattice by diffusion and occupy vacant lattice points or go into interstitial positions (Mott and Gurney [*5*]). Reimann and Sullivan [*6*] have established that by heating galena in sulphur vapour, diffusion of sulphur into the crystal could be effected. Brebrick and Scanlon [*2*] have further shown that at a given temperature, the number of sulphur atoms that diffuse into the crystal falls exponentially towards the interior, such diffusion causes an increase in the resistivity of the specimen and the formation of $p-n$ junction at the boundary of outer p-region and inner n-region. It would thus appear possible by controlling sulphur penetration into the crystal,

to obtain layers of varying resistivity and to select a suitable layer with requisite carrier concentration for the study of photovoltaic effects and transistor action.

Experimental

Natural n-type galena crystals 5 mm × 3 mm × 2 mm having $\sigma = 600\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ with carrier concentration 10^{18} to 10^{19} per c.c. were heated carefully at about 550° C in a crucible in an atmosphere of H_2S for an hour. After cooling, the crystals were cleaved and the base was

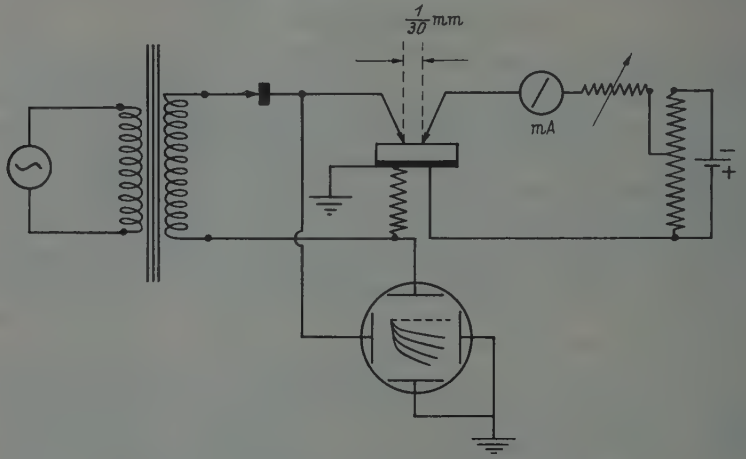


Fig. 1. Circuit to display the reverse characteristics $v_a - i_a$ for different i_a

ground for embedding in Wood's alloy to establish a non-rectifying base contact. To determine the extent of sulphur penetration, the diode characteristics of the crystal were observed on a C.R.O using 50 cycles A.C.A sharpened phosphor bronze whisker 1/15 mm in diameter was adjusted by a micromanipulator designed in this laboratory. The position of the whisker could be read on a graduated eyepiece. Values of R_s were determined from the linear portion of the forward characteristics displayed on the calibrated screen of the C.R.O. By scraping the crystal surface gently with a sand paper, the successive exposed layers of the crystal were studied.

Photoeffects were observed by illuminating the point contact with a fine spot of light from a 3 watt bulb, the light being focussed with a microscope objective. The short circuited photocurrent on illumination was measured by a galvanometer of current sensitivity 12 div/μa. Heating effects at the contact were eliminated by illuminating the point contact for a very short duration.

The brass wires used in studying the transistor action were sharpened to a wedge-like shape, with the edge in contact with the crystal surface. The contacts were adjusted to be 1/30 mm apart and were formed by sending a D.C. current of 5 ma in the reverse direction for a second.

To study $I_c - V_c$ characteristics with varying D.C. emitter current I_e, the reverse characteristics of the collector were observed on the C.R.O. screen (Fig. 1). Care was taken to see that the emitter collector resistance was high. This was ascertained from the $I-V$ characteristics between the two points displayed on the C.R.O. The transistor action data were obtained by the use of electronic voltmeter and milliammeter of suitable ranges. From this data, the D.C. transistor characteristics were plotted.

Results

On examining the crystal section with a probe the p-type characteristics were detected down to a depth of 1/6 mm indicating the extent

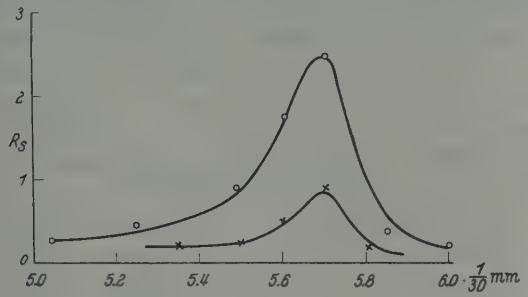


Fig. 2. Variation of R_s (arbitrary units) with depth

of penetration of sulphur. This is in agreement with the observation of Brebrick and Scanlon (loc. cit.). The variation of R_s with depth from the uppermost treated surface is shown graphically (Fig. 2). The outermost treated surface gave good p-type rectifying characteristics but did not show (I) photoeffects and (II) transistor action. On removing the surface layers by gently scraping with sand paper, the short circuited photocurrents could be detected. The maximum value of the observed photo current was 1·66 μa. With a bias in the reverse direction in the range 2 to 3 volts the photo current on illumination increased by about 12% indicating the presence of injection phenomena. The usual four transistor characteristics are shown in Fig. 3. The calculated parameters are

$$R_{11} = 106\,\Omega; \quad R_{22} = 900\,\Omega; R_{12} = 125\,\Omega; \quad R_{21} = 750\,\Omega$$

and $\alpha = 0{\cdot}83$; (Fig. 4b).

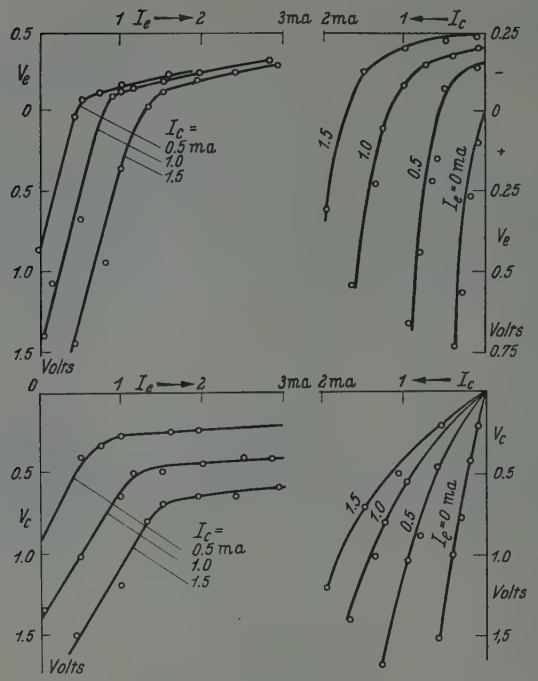


Fig. 3. Transistor characteristics

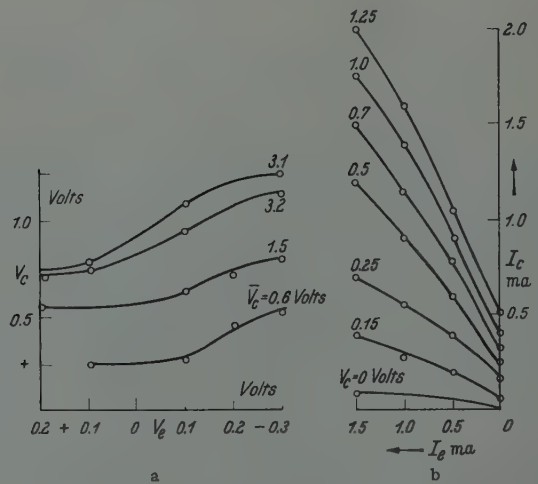


Fig. 4a and b. a Voltage gain curves ($R_L = 1000\,\Omega$); b Current gain curves

Voltage gain for $R_L = \infty$ assuming $R_g = R_{11}$ is 4·0; maximum available gain = 2·0 assuming $R_L = R_{22}$ (Fig. 4a).

Discussion

On examination of the graphical representation of the data for spreading resistance R_s, it is clear that R_s attains a maximum value slightly below the treated outer surface and then falls to a low value. As most of the contribution to R_s comes from the portion of the semiconductor close to the contact, variation of R_s can be taken as an indication of the relative magnitudes of the local resistivity on the assumption that the contact area is the same in every case. It would thus appear that the layers of higher resistivity with smaller carrier concentration are situated below the outermost treated surface. This would be in accordance with the observation of BREBRICK and SCANLON (loc. cit.) that the number of sulphur atoms which diffuse into the crystal decreases exponentially with the depth below the exposed surface and is dependant on temperature, duration of tratment, and pressure of vapour.

Addition of sulphur to *n*-type galena creates acceptors as is seen from the reversal of the conductivity type. It would appear that as a result of heat treatment at 550° C. in dissociated H_2S, compensation of donors takes place by diffusion of sulphur atoms into the crystal with a consequent reduction in the concentration of electrons.

During heating, the outermost surface is constantly exposed to sulphur vapour. It is thus over-compensated and the conductivity is high due to the large concentration of holes. Towards the interior, the diffusion of sulphur decreases exponentially reducing the degree of compensation. The observed gradual increase in R_s towards the interior can thus be explained as due to reduced over-compensation and consequent smaller hole concentration. A layer where more or less perfect compensation has taken place is indicated by the highest values of R_s. The fall of R_s below such a layer is due to the contact passing over from *p*-type to *n*-type region, where the conductivity is high and is equal to that of the untreated specimen. The absence of photovoltaic effects and transistor action on H_2S treated galena surface after the heat treatment may be due to large hole concentration caused by over compensation of layers. Removal of such layers with scraping results in exposing a fresh surface with smaller compensation till a layer with requisite carrier concentration is reached on which photo effects and transistor action could be obtained.

It appears that the process of scraping with sand paper is not similar to polishing. In polishing, new layers are formed which affect the diode characteristics adversely; while the action of scraping is similar to that of sand blasting in which small portions of the surface are chipped off revealing fresh cleaved surfaces.

It is to be noted that the values of transistor parameters are an order smaller than the corresponding values reported on good natural *p*-type

galena, though the magnitude of current gain obtained in the present investigation is 0·83. This compares favourably with the values in the range 0·33 to 0·9 obtained by Banbury, Gebbie and Hogarth (loc. cit.) on p-type natural galena. The low values of the transistor parameters and poor photovoltaic effects would indicate that very impure specimen could act as a transistor material after treatment in H_2S and possibly better results could be obtained with less impure crystals having relatively lower initial carrier concentration.

Our thanks are due to Dr. V.N. Thatte for his kind help and valuable suggestions.

References

[*1*] Banbury, P.C., H.A. Gebbie and C.A. Hogarth: Proc. Phys. Soc. Lond. B **63**, 371 (1950). — [*2*] Brebrick, R.F., and W.W. Scanlon: Phys. Rev. **96**, 598 (1954). — [*3*] Bhide, V.G., J.N. Das and P.V. Khandekar: Proc. Phys. Soc. Lond. B **69**, 245 (1956). — [*4*] Hogarth, C.A.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **66**, 216 (1953). — [*5*] Mott, N.F., and R.W. Gurney: Electronic processes in Ionic Crystals. Oxford: Clarendon Press 1948. — [*6*] Reimann, A.L., and J.V. Sullivan: Proc. Phys. Soc. Lond. B **65**, 480 (1952).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 277—287 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Absolute β-Zählung an sättigungsdicken Präparatschichten

Von

Joachim Heintze und Helmut Fischbeck

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. September 1956)

Es wird ein Verfahren angegeben, das gestattet, allein aus der in 2π-Geometrie gemessenen Zahl der emittierten β-Teilchen die spezifische Aktivität eines sättigungsdicken Präparates zu berechnen. In die Rechnung geht die über das β-Spektrum gemittelte praktische Reichweite der Elektronen in Al ein, sowie ein Faktor a, der überraschend wenig von der β-Energie E und der Ordnungszahl Z der Präparatschicht abhängt. Dieser Faktor a und seine Abhängigkeit von E und Z wurden über einen weiten Bereich experimentell untersucht. Die Methode ist auf praktisch alle β-Strahler, deren Zerfallsschema und β-Spektrum bekannt sind, bei einer Genauigkeit von etwa 5% anwendbar.

1. Einleitung

In der Kernphysik muß man häufig die spezifische Aktivität eines β-Strahlers durch Messung an einer dicken Präparatschicht bestimmen. Die spezifische Aktivität einer solchen Schicht aus der Zahl der austretenden β-Teilchen zu berechnen, indem man die Bahnen der einzelnen Elektronen mathematisch verfolgt, ist wegen der starken Streuung und Absorption der Elektronen nicht möglich. Bei α-Strahlen kann man dagegen die entsprechende Rechnung leicht durchführen[1]. Es gilt für den Spezialfall einer sättigungsdicken Schicht, mit dem wir uns hier ausschließlich befassen wollen:

$$n_\alpha = \tfrac{1}{4}\,\sigma_\alpha R_\alpha, \tag{1}$$

wenn n die Zahl der pro cm² und sec austretenden Teilchen ist, σ die spezifische Aktivität und R die Reichweite in der Präparatschicht.

Diese Formel wollen wir nun auf β-Strahler übertragen. Dazu kann man statt R_α die über das β-Spektrum gemittelte mittlere wahre Bahnlänge der Elektronen in der Schicht, $\bar{\varrho}_s$, und statt $\frac{1}{4}$ einen Faktor α einführen, dessen Abweichung von $\frac{1}{4}$ ein Maß für die Schwächung der Emission durch die Streuung in der Präparatschicht ist:

$$n = \alpha \cdot \sigma \cdot \bar{\varrho}_s. \tag{2}$$

[1] Meyer, St., u. E. Schweidler: Radioaktivität, S. 107. Leipzig: Teubner 1927.

In dieser Gleichung ist außer α auch $\bar{\varrho}_s$ eine praktisch unbekannte Größe. Wir wollen deshalb statt der mittleren wahren Reichweite der Elektronen in der Präparatschicht die durch empirische Formeln gegebene praktische Reichweite R_p in Al über das β-Spektrum mitteln, um eine für jedes β-Spektrum wohldefinierte Größe $\bar{R}$ zu erhalten.

$$\bar{R} = \int_0^{E_{\max}} R_p(E)\, N(E)\, dE \Big/ \int_0^{E_{\max}} N(E)\, dE \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned} R_p &= 5{,}71 \cdot 10^{-3} E^{1{,}66}\ \mathrm{mg/cm^2} && E \leqq 40\ \mathrm{keV}\ [2] \\ R_p &= 412\, E^{1{,}265 - 0{,}0954 \ln E}\ \mathrm{mg/cm^2} && 0{,}04\ \mathrm{MeV} \leqq E \leqq 2\ \mathrm{MeV}\ [3] \\ R_p &= 530 E - 106\ \mathrm{mg/cm^2} && E \geqq 2\ \mathrm{MeV}\ [3]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Damit müssen wir statt (2) schreiben:

$$n = a \sigma \bar{R}. \tag{5}$$

a berücksichtigt außer der Streuung das Verhältnis $\bar{\varrho}_s/\bar{R}$ und sollte von der Energie der β-Strahlung und der Ordnungszahl der Präparatschicht abhängen. Im folgenden werden Messungen beschrieben, bei denen der Faktor a für eine Anzahl von β-Strahlern empirisch bestimmt wird. Es wird damit möglich, Gl. (5) zur absoluten β-Zählung auszunutzen.

2. Apparatur und Herstellung der Präparate

Zur Bestimmung des Faktors a muß man die aus einer sättigungsdicken Präparatschicht bekannter spezifischer Aktivität austretenden β-Teilchen über den Raumwinkel 2π zählen. Wir haben hierfür einen kastenförmigen Methan-Durchflußzähler benutzt, in den sich die Präparate in einer Schublade hineinschieben ließen (Fig. 1). Methandurchflußzähler eignen sich besonders für genaue β-Zählungen[4]. Außerdem braucht der Kasten nicht vakuumdicht zu sein, und die Präparate lassen sich ebenso einfach auswechseln, wie bei einer Fensterzählerapparatur. Wenn man beim Öffnen einen kräftigen Methanstrom einstellt, ist das Zählrohr sofort nach Schließen der Schublade zählbereit*. Es hat über 500 V ein Plateau mit einer Steilheit von 0,15%/100 V und wurde bei 5,1 kV betrieben. Die Zählimpulse wurden in einem überladungssicheren Verstärker 1500fach verstärkt.

Die Präparatträger waren im allgemeinen aus Al und hatten in der Mitte eine zylindrische Vertiefung von 6 cm ⌀ und 0,3 bis 9 mm Tiefe,

* Falls versehentlich beträchtliche Mengen von Luft eingedrungen sind, muß man 10 bis 20 min mit Methan spülen.

[2] LANE, R. O., u. D. J. ZAFFARANO: Phys. Rev. **94**, 961 (1954).

[3] KATZ, L., u. A. S. PENFOLD: Rev. Mod. Phys. **24**, 28 (1952).

[4] KOESTER, L., u. H. MAIER-LEIBNITZ: Sitzgsber. Heidelberg. Akad. Wiss. **1951**, 5.

je nach der erforderlichen Schichtdicke. Die Präparate wurden mit einem Stempel in die Vertiefung eingepreßt, wobei der Stempel in einem auf den Träger gesetzten Paßstück geführt wurde. Beim Uran wurde ein Messingträger mit 8 mm ∅ und 1,5 mm Tiefe verwendet.

Um die Reproduzierbarkeit der Zählraten zu prüfen, wurde die Emission einer KCl-Schicht von 6 mm Dicke während zweier Jahre wiederholt gemessen. Dabei wurden die Präparate öfters neu hergestellt und verschiedene Zählrohre und Verstärker ähnlicher Bauart benutzt. Die Zählraten stimmten stets innerhalb der statistischen Fehler überein*.

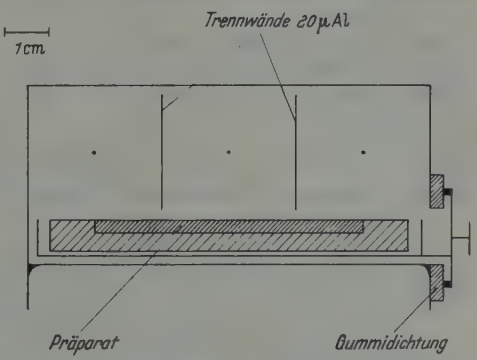


Fig. 1. Querschnitt durch das Zählrohr. Die drei Zählzellen sind parallelgeschaltet. Der Deckel der Schublade wird durch Blattfedern gegen die Gummidichtung gedrückt. Zähldraht: 0,1 mm Stahldraht

Es mußten nun geeichte Präparate passender spezifischer Aktivität hergestellt werden, deren β-Energieen und Ordnungszahlen einen möglichst weiten Bereich überdeckten. Tabelle 1 enthält einige Angaben über die untersuchten β-Strahler, darunter die nach (3) und (4) durch graphische Integration berechneten mittleren Reichweiten. $N(E)$ wurde dabei mit Hilfe tabellierter Funktionen[5] berechnet. Die Präparate wurden folgendermaßen hergestellt und geeicht:

C^{14}: Aus einer radioaktiven Sodalösung wurde $CaCO_3$, $BaCO_3$ und $PbCO_3$ ausgefällt. Ein Teil der aktiven Sodalösung wurde mit inaktiver Sodalösung gleicher Konzentration in 2 Schritten auf 10^{-4} verdünnt. Aus dieser Lösung wurde $CaCO_3$ ausgefällt, dessen spezifische Aktivität in der Heidelberger C^{14}-Apparatur für Altersbestimmungen durch Gaszählung gemessen wurde**.

Alle Fällungen brauchten nicht quantitativ, sondern nur stöchiometrisch zu verlaufen. Da beim Pb CO_3 die Bildung basischen Bleicarbonats möglich ist, wurde der Carbonatgehalt der Bleifällung quantitativ bestimmt. Er betrug $93{,}5 \pm 3\%$ des stöchiometrischen Wertes für Pb CO_3.

S^{35} und $Sr^{90} + Y^{90}$: Mit Hilfe von Lösungen bekannter spezifischer Aktivität (geeicht durch 4π-Zählung vom Isotopenlabor Göttingen) wurden Na_2SO_4- bzw.

* Eine Aufladung der Präparatschicht kann die Zählraten um einige Prozent verfälschen. Obgleich sich die β-Präparate offenbar nicht aufluden, wurden sie doch meist vorsichtshalber mit 0,05 mm-Stahldraht in Abständen von etwa 1 cm umwickelt.

** Die Ansprechwahrscheinlichkeit des C^{14}-Zählers war sorgfältig gemessen ($90 \pm 2{,}5\%$). Da das Zählrohr 5 Liter Inhalt und verhältnismäßig lang ist, sind die erforderlichen Korrekturen klein. Die Gaszählung wurde freundlicherweise von Herrn K. O. Münnich ausgeführt.

[5] Siegbahn, K.: Beta- and Gama-Ray Spectroscopy, S. 875 u.f. Amsterdam: North-Holland publishing Comp. 1955.

Tabelle 1

Strahler	Spektrum	$T_{\frac{1}{2}}$	E_{max} MeV	R_β mg/cm²	$\bar{R}$ mg/cm²	N_γ pro Zerfall	E_γ MeV
C^{14} . .	erlaubt	$5600\,a$	0,158	28,7	4,99	—	
S^{35} . .	erlaubt	$87{,}1\,d$	0,167	31,5	4,88	—	
Co^{60} .	erlaubt	$5{,}21\,a$	0,309	81	15,0	2	1,16 1,32
K^{40}. .	3fach unique verb.	$1{,}3 \cdot 10^9\,a$	1,33	590	221	0,12	1,46
Sr^{90}	1fach unique verb.	$28\,a$	0,56	192	50,2	—	
Y^{90}	1fach unique verb.	$64{,}2\,h$	2,26	1080	394	—	
UX_1.	erlaubt	U^{238}:	0,101 (30%)	14	2 *	**	
UX_2.	erlaubt	$4{,}51 \cdot 10^9\,a$	0,193 (70%) 2,32 (97%)	40 1120	6 358		

$SrCl_2$-Lösungen bekannter Gesamtaktivität hergestellt. Diese Aktivität wurde quantitativ als $BaSO_4$ bzw. $SrSO_4$ gefällt. Nach Wägung der Niederschläge war somit die spezifische Aktivität der Präparate bekannt.

Co^{60}: Es wurde ein nach der $\beta-\gamma$-Koinzidenzmethode geeichtes CoO-Präparat verwendet.

K^{40}: Es wurde KCl, KBr und KJ untersucht. Die spezifische β-Aktivität des K ist gut bekannt; als Mittelwert mehrerer Messungen [6–9] wurde $\sigma_\beta = 27{,}5 \pm 0{,}5$ dps/gK verwendet.

UX: Es wurde U-Metall in Pulverform benutzt. Da mit einem gewissen Oxydgehalt zu rechnen ist, wurde als spezifische Aktivität $12{,}0 \pm 0{,}3$ dps/mg statt $12{,}3 \pm 0{,}1$ dps/mg angenommen.

Bei den Verdünnungsprozeduren konnten keine merklichen Fehler entstehen, zumal nie weniger als 4 ml Lösung gehandhabt wurden. Zwei $CaCO_3$-Präparate, die ganz unabhängig voneinander hergestellt und geeicht wurden, ergaben auch innerhalb von 1% übereinstimmende Zählraten.

3. Messungen

Die Ergebnisse der Zählungen an den verschiedenen Präparaten sind in Tabelle 2 dargestellt. n_β ist die in Gl. (5) einzusetzende Größe, also die Zählrate nach Abzug des Nulleffekts und des γ-Untergrundes n_γ, dessen Bestimmung weiter unten beschrieben wird. In der 5. Spalte

* Bei Berücksichtigung der verschiedenen intensitätsschwachen Teilspektren des UX_2, UY und UZ und der Häufigkeit der 2,32 MeV-Komponente (97%) ergibt sich für den UX-Komplex eine effektive mittlere Reichweite $\bar{R} = 357$ mg/cm² [vgl. DE HAAN u. a.: Physica, Haag **21**, 804 (1954)].

** Pro U^{238}-Zerfall etwa 1 γ-Quant von 50 bis 100 keV und wenige Prozent harte γ-Strahlung.

[6] SAWYER, G.A., u. M.L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **79**, 490 (1950).

[7] HOUTERMANS, F.G., O. HAXEL u. J. HEINTZE: Z. Physik **128**, 657 (1950).

[8] GOOD, M.L.: Phys. Rev. **83**, 1054 (1951).

[9] MCNAIR, A., R.N. GLOVER u. H.W. WILSON: Phil. Mag. **1**, 199 (1955).

Tabelle 2

Strahler	Verbindung	n_β cps/cm²	n_γ cps/cm²	σ dps/mg	$a = n_\beta/\sigma \cdot \bar{R}$
C^{14} . . .	$CaCO_3$	$1{,}116 \pm 0{,}5\%$	—	$0{,}930 \pm 2{,}5\%$	$0{,}240 \pm 0{,}007$ $(\pm 0{,}002)$
	$BaCO_3$	$0{,}558 \pm 0{,}8\%$	—	$0{,}471 \pm 2{,}5\%$	$0{,}238 \pm 0{,}007$ $(\pm 0{,}002)$
	$PbCO_3$*	$0{,}388 \pm 1\%$	—	$0{,}326 \pm 4\%$	$0{,}239 \pm 0{,}01$ $(\pm 0{,}007)$
S^{35} . . .	$BaSO_4$	$0{,}871 \pm 0{,}4\%$	—	$0{,}697 \pm 5\%$	$0{,}256 \pm 0{,}013$
Co^{60} . . .	CoO	$1{,}74 \pm 5\%$	$0{,}71 \pm 0{,}09$	$0{,}461 \pm 3\%$	$0{,}252 \pm 0{,}015$
K^{40} . . .	KCl	$0{,}739 \pm 0{,}5\%$	0,009	$14{,}4 \cdot 10^{-3} \pm 2\%$	$0{,}232 \pm 0{,}006$ $(\pm 0{,}001)$
	KBr	$0{,}454 \pm 1\%$	0,005	$9{,}03 \cdot 10^{-3} \pm 2\%$	$0{,}228 \pm 0{,}006$ $(\pm 0{,}002)$
	KJ	$0{,}310 \pm 1\%$	0,004	$6{,}48 \cdot 10^{-3} \pm 2\%$	$0{,}217 \pm 0{,}006$ $(\pm 0{,}002)$
$Sr^{90} + Y^{90}$	$SrSO_4$	$1{,}941 \pm 0{,}3\%$	—	$19{,}4 \cdot 10^{-3} \pm 2\%$	$0{,}226 \pm 0{,}005$
UX . . .	U	$903 \pm 3\%$	30 ± 20 $(n_\alpha = 79 \pm 4)$	$12{,}0 \pm 3\%$	$0{,}211 \pm 0{,}009$

stehen die spezifischen Aktivitäten σ, und in der 6. die nach Gl. (2) berechneten Werte für a. Bei niedrigen β-Energien sind weder wesentliche Abweichungen von $\frac{1}{4}$ noch eine Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Präparatschicht zu erkennen. Bei den energiereichen Strahlern liegt a merklich unter $\frac{1}{4}$ und hängt schwach von der Ordnungszahl ab. Die eingeklammerten Fehler sind beim Vergleich verschiedener Verbindungen desselben Strahlers heranzuziehen. Als Fehler der graphischen Integrationen für Berechnungen von $\bar{R}$ wurde 1% eingesetzt.

Der Einfluß der Präparatträger auf die Zählrate wurde mit $SrSO_4$ untersucht, das wegen der großen Reichweite der Y^{90}-β-Strahlung die empfindlichste Messung erlaubte. Die Präparatträger waren dabei aus Trolitul, Aluminium und Messing und hatten statt einer Vertiefung mit 6 cm ∅ 23 Löcher mit 1 cm ∅ bei 0,8 cm Tiefe. Es ergab sich, daß in diesen Trägern der Randeffekt die Zählrate beim Trolitul um 5% vergrößerte und beim Al um 7%, beim Messing um 13% verkleinerte. Die Zählrate wurde danach bei dem Al-Träger mit 6 cm ∅ für $Sr^{90} + Y^{90}$ um etwa 1% verkleinert. Bei den anderen Strahlern störte der Rand noch weniger. Es spielt übrigens nur der Dichteunterschied zwischen Träger und Präparat eine Rolle, da a nur schwach von Z abhängt.

Bei Präparaten mit γ-Strahlung** muß der γ-Untergrund bestimmt werden. Dazu ist die γ-Absorptionskurve aufzunehmen, und von der

* Die RaD-Aktivität des Pb wurde gesondert bestimmt und ist abgezogen.

** Die Bremsstrahlung der Elektronen ergab bei allen Präparaten nur vernachlässigbare Zählraten.

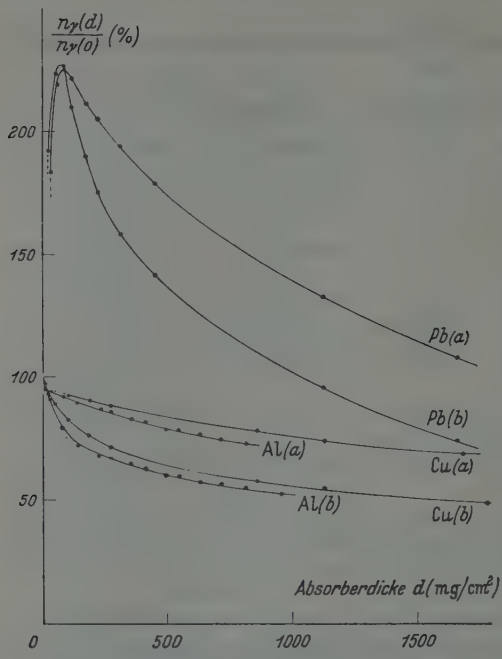


Fig. 2. γ-Absorptionskurven in 2π-Geometrie (γ-Energie 478 keV) mit verschiedenen Absorbermaterialien. *a* Dickes Präparat: Durchmesser 8 cm, Dicke 8 mm (364 mg BeO/cm²); *b* dünnes Präparat: Durchmesser 5 mm, Dicke 60 µ, Unterlage: Ni

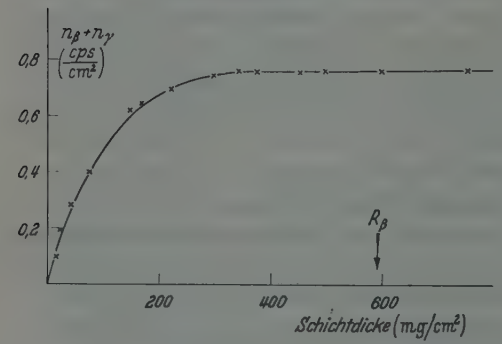


Fig. 3. Zählrate mit KCl als Funktion der Präparatdicke

Absorberdicke R_β auf Absorberdicke 0 zu extrapolieren. Da der Verlauf der Absorptionskurve bei der verwendeten Geometrie schlecht berechnet werden kann, wurden Absorptionskurven mit Al, Cu und Pb an einem reinen γ-Strahler von 478 keV Energie (Be^7) aufgenommen * (Fig. 2). Der Verlauf der Absorptionskurven hängt bei kleinen Absorberdicken beträchtlich von kleinen Änderungen der Geometrie und damit von der Präparatdicke ab. Für andere γ-Energien sollten die Kurven ähnlich wie die Al- und Cu-Kurven in Fig. 2 aussehen, sofern der COMPTON-Effekt vorherrscht. Wenn der Photoeffekt eine Rolle spielt, muß das Material von Absorber und Präparat möglichst ähnlich sein, um Übergangseffekte zu vermeiden, die z. B. die Pb-Kurven in Fig. 2 sehr stark zeigen.

Der Fehler des extrapolierten γ-Untergrundes dürfte im allgemeinen beträchtlich sein. Man muß deshalb bei Präparaten mit starker γ-Strahlung (Co^{60}) mit möglichst dünnen Schichten arbeiten. Es ist dabei vorteilhaft, daß die Sättigungsdicke praktisch schon bei Präparaten erreicht wird, deren Dicke beträchtlich unter R_β liegt, wie Fig. 3 zeigt. Das Co^{60}-Präparat hatte eine Dicke von 0,9 R_β, während die Schichtdicke sonst stets größer als R_β war.

* Der K-Einfang trägt nicht zur Zählrate bei; der Konversionskoeffizient der γ-Strahlung ist etwa 10^{-5}, während die γ-Ansprechwahrscheinlichkeit etwa $3 \cdot 10^{-3}$ ist.

Bei der Herstellung der Präparatschichten ist zu beachten, daß die Zählrate von der Rauhigkeit der Oberfläche abhängt. Zum Beispiel geben grobkristalline K-Salze größere Zählraten als feinkristalline (Tabelle 3). Dieser Effekt ist gut reproduzierbar und kann auch durch Aufrauhen einer feinkristallinen Schicht erzeugt werden. Er wird auf Streuung der β-Teilchen in der Oberfläche zurückgeführt, also auf eine effektive Vergrößerung der Oberfläche. Die in Tabelle 2 aufgeführten K-Salze waren mit einer Kugelmühle gemahlen. Die übrigen, durch Fällungen erhaltenen Salze, waren stets sehr feinkristallin. Bei dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung der Präparate entstehen sehr glatte Oberflächen.

Tabelle 3

Korngröße	fein	grob
	etwa 0,05 mm	etwa 1 mm
KCl (cpm) . .	1267 ± 5	1295 ± 4
KBr (cpm) . .	779 ± 5	843 ± 3
KJ (cpm) . .	534 ± 4	583 ± 3

4. Diskussion

Wir wollen zunächst das Zustandekommen der geringen Abhängigkeit des Faktors a von E und Z diskutieren. Sie kommt durch weitgehende Kompensation zweier gegenläufiger Abhängigkeiten zustande, wie man aus der Zusammenfassung von Gl. (2) und (5) schließen kann:

$$a = \alpha \frac{\bar{\varrho}_s}{\bar{\varrho}_{Al}} \cdot \frac{\bar{\varrho}_{Al}}{\bar{R}}. \qquad (6)$$

α muß für $Z \to 0$ dem Wert $^1/_4$ von Gl. (1) zustreben, sollte aber bei den hier untersuchten Strahlern merklich kleiner als $^1/_4$ sein, und zwar bei einem bestimmten β-Strahler um so kleiner, je größer die Ordnungszahl Z der Schicht ist. Diesem Einfluß wirkt entgegen, daß $\bar{\varrho}_s/\bar{\varrho}_{Al}$ mit der Ordnungszahl zunimmt. Nach Tabelle 2 tritt für C^{14} sogar vollständige Kompensation ein.

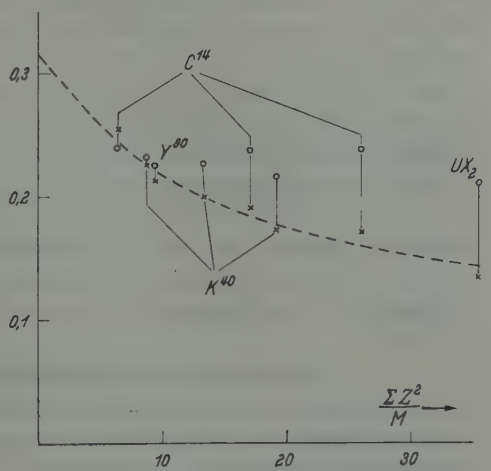


Fig. 4. Als Funktion von $\Sigma Z^2/M$, berechnet für das Material der Präparatschicht, ist aufgetragen: ○ Der Faktor a aus Tabelle 2; × nach Gl. (7) berechnete Näherungswerte für $a \cdot \bar{\varrho}_{Al}/\bar{\varrho}_s = \alpha\, \bar{\varrho}_{Al}/\bar{R}$. Die Kurve ist durch die Punkte × gelegt

Um diesen Kompensationseffekt und die Z-Abhängigkeit von α abschätzen zu können, ist in Fig. 4 die gemessene Größe a und die nur durch α von Z abhängige Größe $\alpha \cdot \bar{\varrho}_{Al}/\bar{R} = a \cdot \bar{\varrho}_{Al}/\bar{\varrho}_s$ als Funktion von

$\sum Z^2/M$ aufgetragen. (M = Molekulargewicht; die mittleren quadratischen Streuwinkel in zwei Schichten gleicher Flächendichte verhalten sich wie die Werte $\sum Z^2/M$ der betreffenden Substanzen.) Das Verhältnis der gemittelten wahren Reichweiten in Al und im Schichtmaterial, $\bar{\varrho}_{Al}/\bar{\varrho}_s$ wurde mit der relativistischen Bremsformel für Elektronen (s. [10]) in grober Näherung berechnet:

$$\frac{\bar{\varrho}_{Al}}{\bar{\varrho}_s} \approx \frac{\left[\frac{dE}{d\xi}(\tilde{E})\right]_s}{\left[\frac{dE}{d\xi}(\tilde{E})\right]_{Al}} = \frac{\sum Z_i}{M} \frac{C - \ln I_{eff}}{0{,}48\,(C - 5{,}03)}, \tag{7}$$

$$C^{14}: \quad \tilde{E} = 50\,\text{keV} \qquad C = 10{,}94$$

$$K^{40}: \quad \tilde{E} = 500\,\text{keV} \qquad C = 13{,}11$$

$$Y^{90} \text{ u. } UX_2: \quad \tilde{E} = 700\,\text{keV} \qquad C = 13{,}62$$

$$\ln I_{eff} = \frac{\sum Z_i \ln I_i}{\sum Z_i}.$$

$\tilde{E}$ ist eine mittlere Energie. Die mittleren Ionisierungspotentiale I wurden nach SEGRÈ[10] eingesetzt.

Die Werte für $\alpha\, \bar{\varrho}_{Al}/\bar{R}$ fallen merkwürdigerweise ungefähr auf dieselbe Kurve. Da die Streuung auf die Reichweite bezogen werden muß, ist jedoch verständlich, daß hier keine wesentliche Energieabhängigkeit besteht, wie auch eine Abschätzung ergab. Bei der Extrapolation der Kurve in Fig. 4 auf $\sum Z^2/M = 0$ ist berücksichtigt, daß nach WILSON-Kammermessungen der wahren Reichweite[11, 12], die sich bis zu Elektronenenergien von 100 keV erstrecken, $\bar{\varrho}_{Al}/\bar{R} \approx 1{,}2$ bis $1{,}3$ sein sollte.

Man erkennt übrigens auch in Fig. 4, daß die etwas niedrigeren Werte für a bei hohen β-Energien und ihre Z-Abhängigkeit von dem geringeren Einfluß des in Gl. (7) eingehenden mittleren Ionisierungspotentials auf die Reichweiten schneller Elektronen herrührt. Unsere Meßergebnisse sind also qualitativ zu verstehen.

5. Anwendung auf die absolute β-Zählung

Gl. (5) kann nun zur absoluten β-Zählung an sättigungsdicken Präparaten herangezogen werden. Zunächst ist die Zahl der pro cm² und sec austretenden β-Teilchen in 2π-Geometrie zu messen, z.B. mit der in Abschn. 2 und 3 beschriebenen Methode.

Der Faktor a wird meistens ohne weiteres auf Grund der hier gemessenen Werte angegeben werden können, zumal a eine schwach veränder-

[10] SEGRÈ, E.: Experimental Nuclear Physics, S. 203 u. 254. New York: John Wiley & Sons 1953.

[11] WILLIAMS, E.I.: Phil. Mag. **2**, 1109 (1926).

[12] SAN-TSIANG, T., C. MARTY u. B. DREYFUS: J. Phys. Radium **8**, 269 (1947).

liche Größe ist. Die Darstellung unserer Meßergebnisse in Fig. 4 erleichtert die Interpolation zur Abschätzung von a für andere β-Strahler und Ordnungszahlen. Man kann auch mit Gl. (7) und Fig. 4 über den hier untersuchten Bereich hinaus extrapolieren; z.B. ergibt sich, daß für C^{14} der Faktor a im ganzen Bereich von $\sum Z^2/M = 1{,}5$ bis 35 praktisch konstant sein sollte.

Zur Berechnung von $\overline{R}$ nach Gl. (3) müssen das β-Spektrum*, die Maximalenergie und etwa vorhandene Verzweigungsverhältnisse bekannt sein. Will man sich die graphischen Integrationen in Gl. (3) sparen, so kann man für erlaubte Spektren mit geringerer Genauigkeit das Verhältnis $\overline{R}/R_\beta$ aus Fig. 5 ablesen und R_β mit Gl. (4) berechnen, die auch für die β-Reichweiten gilt[13]. Fig. 5 zeigt auch, wie wesentlich es ist, daß unsere Methode die Form des β-Spektrums durch die Definition von $\overline{R}$ physikalisch sinnvoll berücksichtigt. Das Verhältnis $\overline{R}/R_\beta$ variiert um einen Faktor 2 bis 3, je nach dem Anteil der weichen Strahlung im Spektrum.

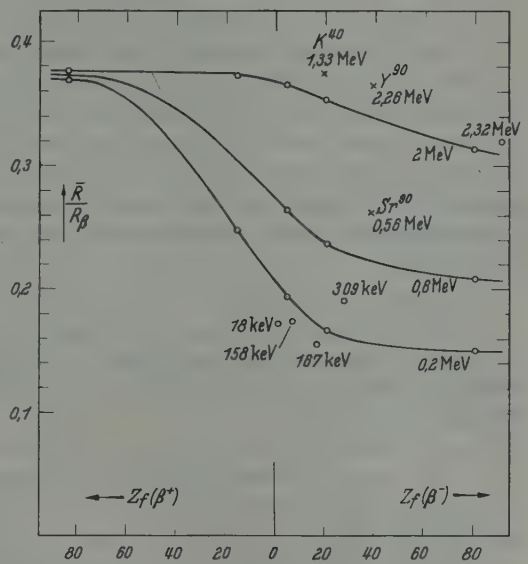


Fig. 5. $\overline{R}/R_\beta$ nach Gl. (3) und (4) als Funktion der Ordnungszahl Z_f des Endkerns für β-Spektren verschiedener Maximalenergie. ○ Erlaubte Spektren; × verbotene Spektren. Die Kurven sind durch Punkte gelegt, die nach von MARSHALL [Nucleonics 13, 8, 34 (1955)] graphisch dargestellten Spektren berechnet wurden

Die erreichbare Genauigkeit bei der Bestimmung der spezifischen Aktivität dürfte im allgemeinen bei 5% liegen; sie ist im wesentlichen durch die Genauigkeit bei der Abschätzung von a gegeben.

Auch für Relativmessungen an dicken Präparaten sind unsere Ergebnisse nützlich. Qualitativ ist zu sagen, daß die Ordnungszahl der

* Oft genügt auch eine Kenntnis der β-Maximalenergie und der Halbwertszeit, da dann das Übergangsverbot meistens auf Grund des ft-Wertes und der recht sicheren Voraussagen des Schalenmodells für den Paritätswechsel angegeben werden kann. Häufig sind auch Aussagen über ΔI möglich. Außer den erlaubten Spektren sind auch die unique-verbotenen Spektren leicht zu berechnen. Die Spektren einfach verbotener Übergänge mit $\Delta I = 0$ oder 1 unterscheiden sich meistens nicht von der erlaubten Form (vgl. K. SIEGBAHN, S. 292 u.f. [14])

[13] Siehe Fußnote 3 auf S. 278.

[14] Siehe Fußnote 5 auf S. 279.

Präparatschicht nur geringen Einfluß hat, daß man aber andererseits beim Vergleich zweier β-Strahler annähernd gleicher Maximalenergie vorsichtig sein muß (Fig. 5).

6. Vergleich mit anderen Methoden

Es gibt eine große Zahl von Arbeiten über die absolute β-Zählung an dicken Präparaten, die jedoch meist mit normalen Fensterzähler-Anordnungen ausgeführt wurden (Literatur s. [15,16]). In einer solchen Anordnung beeinflussen viele Faktoren die Zählrate[15]. Die Bedingungen, unter denen am ehesten Präparate mit dem Glockenzähler verglichen und geeicht werden können, wurden von BAKER und KATZ[16] angegeben. Die erreichbare Genauigkeit liegt nach Schätzung dieser Autoren im allgemeinen unter 20%, ist aber naturgemäß im einzelnen oft schwer zu beurteilen.

Mit unserer Methode besser vergleichbar sind die Messungen von BAKER und KATZ in 4π-Geometrie, mit deren Hilfe die erwähnten Bedingungen abgeleitet wurden. BAKER und KATZ variierten die Schichtdicke t und fanden, daß die Zählraten mit der spezifischen Aktivität σ durch das Gesetz

$$n(t) = \sigma t \frac{1 - e^{-\mu t}}{\mu t} \qquad \mu = 0{,}0155\, E_{\max}^{-1{,}41} \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{mg}} \tag{8}$$

verknüpft sind.

Wenn es möglich ist, mit einer so dünnen Schicht zu messen, daß $(1 - \exp(-\mu t))/\mu t$ nur eine kleine Korrektur darstellt, ist zweifellos die 4π-Zählung unter Anwendung von (8) unserer Methode vorzuziehen. Wenn aber die Selbstabsorption stark ins Gewicht fällt, wird die Anwendung von (8) problematisch. Fig. 5 zeigt, daß μ sicher nicht als Funktion der β-Maximalenergie allein angesehen werden kann*, außer für energiereiche β^+-Strahler, zu denen übrigens die von BAKER und KATZ untersuchten Strahler gehören. Man müßte also μ bei dicken Schichten im allgemeinen durch Variation der Schichtdicke bestimmen. Allerdings wird auch die Extrapolation von beträchtlicher Schichtdicke auf $t = 0$ etwas unsicher, zumal das Exponentialgesetz (8) rein zufällig zustandekommt, wenn es auch im allgemeinen gut erfüllt zu sein scheint.

Die Variation der Schichtdicke vermeidet ein von SUTTLE und LIBBY[17] angegebenes Verfahren. Das Präparat wird auf einer dicken Unterlage des gleichen Materials bzw. als sättigungsdicke Schicht unter dem effektiven Raumwinkel $4\pi/G$ ausgezählt ($G \approx 2$). Außerdem wird mit auf

* Durch Vergleich von (5) und (8) für $t \to \infty$ folgt $a \cdot \bar{R} = 1/2\mu$.

[15] LERCH, P.: Helv. phys. Acta **26**, 663 (1953).

[16] BAKER, R.G., u. L. KATZ: Nucleonics **11**.

[17] SUTTLE, A.D., u. W.F. LIBBY: Analyt. Chem. **27**, 921 (1955).

das Präparat gelegten Absorbern die äußere Absorptionskurve ausgemessen. Im allgemeinen verläuft sie exponentiell, wie SUTTLE und LIBBY gezeigt haben. Für den Beitrag einer infinitesimalen Schicht in der Tiefe x zur Zählrate eines dicken Präparats wird nun gesetzt

$$dn = \frac{1}{G}\sigma\, dx\, e^{-\tau x} \tag{9}$$

mit dem Absorptionskoeffizienten τ der äußeren Absorption. Für die Zählrate einer sättigungsdicken Präparatschicht folgt dann

$$n = \frac{\sigma}{G \cdot \tau}. \tag{10}$$

Die Verwandtschaft zwischen unserem Ansatz (5) und der Gl. (10) liegt auf der Hand. SUTTLE und LIBBY bestimmen jedoch die effektive Reichweite der β-Strahlung direkt aus der äußeren Absorptionskurve, so daß ihr Verfahren auch auf β-Strahler unbekannter Maximalenergie angewandt werden kann.

Der Absorptionskoeffizient τ hängt von der Ordnungszahl des Absorbermaterials ab. Wieweit dies zu berücksichtigen ist, wurde nach[18] nicht ganz aufgeklärt; bei verschiedenen K-Salzen erhalten SUTTLE und LIBBY konsistente Ergebnisse für die spezifische β-Aktivität des Kaliums, wenn sie stets den Absorptionskoeffizienten in Al einsetzten. Dies entspricht unserem Ergebnis, daß mit der Definition (3) für $\overline{R}$ als gemittelte praktische Reichweite in Al die Werte für a annähernd konstant sind. Bei strenger Gültigkeit von Gl. (9) müßte τ mit dem Material der Schicht gemessen werden*.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß man auf alle Absorptionsmessungen verzichten kann. Bei Einführung der über das β-Spektrum gemittelten Reichweite $\overline{R}$ kann man die Emission einer sättigungsdicken Schicht durch den nur schwach von E und Z abhängigen Faktor a beschreiben und die spezifische Aktivität durch eine einzige Zählung ermitteln.

Herrn Professor Dr. O. HAXEL danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herr cand. phys. K. KNAUF hat uns bei einem Teil der Messungen sehr wesentlich unterstützt; insbesondere hat Herr KNAUF die γ-Absorptionskurven selbständig untersucht. Dem Isotopenlabor Göttingen danken wir für die Eichung verschiedener Präparate. Die Arbeit wurde unter Verwendung von Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

* Gl. (9) gilt nur näherungsweise: Die Zählrate mit einer infinitesimalen Schicht auf dicker Unterlage ist in 2π-Geometrie $dn(0) = \frac{1}{2}\,\sigma\, dx\,(1 + r)$. ($r$ = Sättigungsrückstreuung.) Die Z-Abhängigkeit von τ wird weitgehend durch die von r kompensiert [Gl. (10)].

[18] Siehe Fußnote 17 auf S. 286.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 288—296 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin.

Hamiltonformalismus und Energieimpulstensor mit differentiellem Erhaltungssatz für nichtlokale Feldtheorien*

Von

WOLFGANG WEIDLICH

(Eingegangen am 8. Oktober 1956)

Für nichtlokale Feldtheorien, welche aus einem Variationsprinzip $\delta \int L\, d^4x_1 \ldots d^4x_k = 0$ folgen, werden die Feldgleichungen in HAMILTONscher Form geschrieben. Die Existenz kanonisch konjugierter Feldgrößen ermöglicht die konsequente Quantisierung. Bei Feldgleichungen höherer Ordnung führt dies zur Aufstellung regularisierter Vertauschungsrelationen im Sinne von PAULI und VILLARS. Sodann wird das Variationsprinzip allgemeinrelativistisch formuliert. L darf die geodätischen Abstände zwischen je zwei Punkten x_i, x_j $(i, j = 1 \ldots k)$ enthalten. Damit gelingt es, einen symmetrischen Energieimpulstensor $T^{\nu\mu}(x)$ zu konstruieren, welcher dem Erhaltungssatz $T^{\nu\mu}(x)_{||\mu} = 0$ genügt.

§ 1. Einleitung

Wir befassen uns im folgenden mit Feldtheorien, an deren Spitze ein invariantes Variationsprinzip:

$$\delta \mathfrak{L} = \delta \int L\, d^4x_1 \ldots d^4x_k = 0 \tag{1.1}$$

steht. Solche Theorien sind in letzter Zeit mehrfach untersucht worden, z. B. von BOPP[1], KRISTENSEN-MÖLLER[2] und RZEWUSKI[3], dessen Bezeichnungsweise wir zum Teil benutzen. Für ihre physikalische Anwendbarkeit ist es wichtig, sie nach einem konsequenten Verfahren zu quantisieren und andererseits einen Energieimpulstensor mit differentiellem Erhaltungssatz aufzustellen. In § 2 werden wir daher, bei Beschränkung auf seine speziellrelativistische Form, das Variationsprinzip (1.1) in ein kanonisches umformen und auf diese Weise zu HAMILTONschen Bewegungsgleichungen gelangen.

Zwischen den kanonisch konjugierten Feldgrößen stellen wir die üblichen Vertauschungsrelationen auf, die sich in einfachen Fällen für beliebige Weltpunktpaare verallgemeinern lassen und eine regularisierte Theorie nach PAULI und VILLARS[4] ermöglichen.

* Auszug aus der Dissertation des Verfassers.

[1] BOPP, F.: Ann. Phys., V. F. **42**, 573 (1942).

[2] KRISTENSEN, P., u. C. MÖLLER: Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **27**, Nr. 7 (1952).

[3] RZEWUSKI, J.: Nuovo Cim. **10**, 784 (1953).

[4] PAULI, W., u. F. VILLARS: Rev. Mod. Phys. **21**, 434 (1949).

In §3 gehen wir zur allgemeinrelativistischen Formulierung über. L darf von den geodätischen Abständen je zweier Weltpunkte x_i; x_j $(i, j = 1 \dots k)$ abhängen. Aus der Invarianz der skalaren Dichte L folgt dann durch Verallgemeinerung des bekannten Beweisganges bei beliebiger Metrik $g_{\nu\mu}(x)$ die Existenz eines symmetrischen Energieimpulstensors $T^{\nu\mu}(x)$, der dem differentiellen Erhaltungssatz $T^{\nu\mu}(x)_{||\mu} = 0$ genügt. $T^{\nu\mu}(x)$ wird andererseits durch Variation von $\mathfrak{L}$ nach den $g_{\nu\mu}(x)$ gewonnen*.

§2

a) HAMILTON-*Formalismus.* Wir setzen voraus, daß L nur von den Feldfunktionen ψ_M und ihren ersten Ableitungen $\psi_{M\,\nu}$, ferner von invarianten Formfunktionen abhängt. Zur Umformung von (1.1) führen wir $\chi_M(j) = \dot{\psi}_M(j)$ als neue Feldgrößen ein und variieren unter der Nebenbedingung

$$\chi_M(j) - \dot{\psi}_M(j) = 0 \tag{2.1}$$

$(\psi_M(j)$ bedeutet von nun an: $\psi_M(x_j))$. Das Variationsprinzip geht über in:

$$\left.\begin{aligned} \delta \int \Big\{ L\big(j; \psi_M(j), \psi_{M|m}(j), \chi_M(j)\big) - \sum_{j=1}^{k} \lambda_j^M(x_l)\,[\chi_M(j) - \dot{\psi}_M(j)] \Big\}\, d^4x_1 \dots d^4x_k \Big| \\ = \delta \int L(\cdots)\, d^4x_1 \dots d^4x_k - \delta \int \pi^M(x)\,[\chi_M(x) - \dot{\psi}_M(x)]\, d^4x = 0 \end{aligned}\right\} \tag{2.2}$$

mit:

$$\pi^M(x) = \sum_{j=1}^{k} \int \lambda_j^M(x_l)\, d^4x_1 \dots d^4x_{j-1}\, d^4x_{j+1} \dots d^4x_k\big|_{x_j \to x}. \tag{2.3}$$

Variieren wir die χ^M, so ergibt sich nach Einführung von

$$\mathfrak{L}(x) = \sum_{j=1}^{k} \int L(\cdots)\, d^4x_1 \dots d^4x_{j-1}\, d^4x_{j+1} \dots d^4x_k\big|_{x_j \to x}: \tag{2.4}$$

$$\pi^M(x) = \frac{\partial \mathfrak{L}(x)}{\partial \chi^M(x)}\,. \tag{2.5}$$

(Es wird nur nach dem $\chi^M(x)$ mit dem freibleibenden Argument differenziert.)

Diesen Wert von $\pi^M(x)$ können wir in (2.2) einsetzen, ohne etwas zu ändern. Unter der Voraussetzung, daß Gl. (2.5) nach den χ^M auflösbar ist, lassen sich die π^M an Stelle der χ^M als unabhängige Feldgrößen in (2.2) benutzen. Wir führen ein:

$$\tilde{H}(j; \psi_M(j), \dots) = \pi^M(x_1)\,\chi_M(x_1) \prod_{j=2}^{k} \delta(j) - L(\cdots). \tag{2.6}$$

* Ebenfalls von der allgemeinrelativistischen Formulierung ausgehend, jedoch ohne Benutzung der geodätischen Abstände, gelingt es auch ONO [Progr. Theor. Phys. **6**, 898 (1951)] und GAUS [Z. Naturforsch. **9a**, 81 (1954)] für spezielle nichtlokale Feldtheorien den symmetrischen Energieimpulstensor mit differentiellem Erhaltungssatz aufzustellen.

χ_M ist darin eliminiert zu denken. Deshalb wird im allgemeinen $\tilde{H}$ teils Funktion der $\psi_M(j)$, $\chi_M(j)$, $\psi_{M|m}(j)$, teils Funktional der Felder sein. Wir betrachten jedoch nur diejenigen Normalfälle, für die gilt:

$$\int \tilde{H}(j;\psi_M(j),\ldots)\, d^4x_1 \ldots d^4x_k = \int H\big(j,\psi_M(j),\psi_{M|m}(j),\pi^M(j)\big)\, d^4x_1 \ldots d^4x_k. \quad (2.7)$$

wo H eine reine Funktion der angegebenen Argumente ist. Das Variationsprinzip (2.2) lautet damit:

$$\delta \int \Big\{ -H + \pi^M(x_1)\, \dot{\psi}_M(x_1) \prod_{j=2}^{k} \delta(j) \Big\}\, d^4x_1 \ldots d^4x_k = 0. \quad (2.8)$$

Definieren wir die Funktionalableitungen $\frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \psi_M(x)}$; $\frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \pi^M(x)}$ von

$$\mathfrak{H} = \int H\, d^4x_1 \ldots d^4x_k \quad (2.9)$$

durch:

$$\left.\begin{aligned} \delta \mathfrak{H}(\delta\psi_M) &= \int \frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \psi_M(x)}\, \delta\psi_M(x)\, d^4x; \\ \delta \mathfrak{H}(\delta\pi^M) &= \int \frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \pi_M(x)}\, \delta\pi_M(x)\, d^4x, \end{aligned}\right\} \quad (2.10)$$

so nehmen die durch Variation nach ψ_M; π^M entstehenden Feldgleichungen die Form an:

$$\dot{\psi}_M = \frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \pi^M(x)}; \qquad \dot{\pi}^M(x) = -\frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \psi_M(x)}. \quad (2.11)$$

Explizit ergibt sich unter Einführung von

$$\mathfrak{H}(x) = \sum_{j=1}^{k} \int H(\cdots)\, d^4x_1 \ldots d^4x_{j-1}\, d^4x_{j+1} \ldots d^4x_k\big|_{x_j \to x} \quad (2.12)$$

sofort:

$$\frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \pi^M(x)} = \frac{\partial \mathfrak{H}(x)}{\partial \pi^M(x)}; \qquad \frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta \psi_M(x)} = \frac{\partial \mathfrak{H}(x)}{\partial \psi_M(x)} - \frac{\partial}{\partial x^m}\left(\frac{\partial \mathfrak{H}(x)}{\partial \psi_{M|m}(x)}\right) \quad (2.13)$$

$$(m = 1, 2, 3).$$

Da die Gln. (2.11) außer im Falle $k=1$ keine reinen Differentialgleichungen, sondern Integrodifferentialgleichungen sind, lassen sie auch keine sukzessive Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Felder mehr zu, wie sie im „lokalem Falle" $k=1$ möglich ist.

Obwohl L nur die ersten Ableitungen der ψ_M enthalten darf, kann man mit unserem Formalismus auch Feldgleichungen höherer Ordnung beschreiben. Dafür ein Beispiel:

Es sei

$$L = -\tfrac{1}{2}\{\psi(x_1)\, a(x_1 - x_2)\, \psi(x_2) + \psi_{|\nu}(x_1)\, b(x_1 - x_2)\, \psi^{|\nu}(x_2)\} \quad (2.14)$$

$$(k = 2)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} a(x - x') &= -c_0\, \delta(x - x'); \qquad b(x - x') = f(\Box)\, \delta(x - x'); \\ f(\Box) &= \sum_{\varrho=1}^{\sigma} c_\varrho\, \Box^{\varrho-1}. \end{aligned}\right\} \quad (2.15)$$

Nach (2.5) folgt, wenn wir noch partiell integrieren:

$$\pi(x) = f(\Box)\,\dot{\psi}(x). \tag{2.16}$$

Ist $\dot{\psi}(x) = \int F(x-x')\,\pi(x')\,d^4x'$ die Auflösung dieser Gleichung, so lauten die HAMILTON-Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\psi}(x) &= \int F(x-x')\,\pi(x')\,d^4x'; \\ \dot{\pi}(x) &= +\,c_0\,\psi(x) + f(\Box)\,\psi_{|n|n}, \end{aligned}\right\} \tag{2.17}$$

woraus durch Elimination von π folgt:

$$g(\Box)\,\psi = 0; \qquad g(\Box) = \sum_{\varrho=0}^{\sigma} c_\varrho\,\Box^\varrho. \tag{2.18}$$

Wir denken uns die c_ϱ so gewählt, daß $g(\Box) = (\Box - m_1^2)\cdots(\Box - m_\sigma^2)$ mit reellen m_λ wird.

b) Quantisierung. Es liegt nun nahe, folgende Vertauschungsrelationen aufzustellen:

$$\left.\begin{aligned} [\pi^M(\mathfrak{x},t);\psi_N(\mathfrak{x}',t)] &= \frac{\hbar}{i}\,\delta(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}'); \\ [\pi^M(\mathfrak{x},t);\pi^N(\mathfrak{x}',t)] = 0; \qquad & [\psi_M(\mathfrak{x},t),\psi_N(\mathfrak{x}',t)] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2.19}$$

Wir wollen ihre Konsequenzen am obigen Beispiel prüfen und setzen an:

$$[\psi(x);\psi(x')] = \frac{\hbar}{i}\,W(x-x'). \tag{2.20}$$

Gehen wir zur FOURIER-Transformierten $\omega(k_\nu)$ vermöge

$$W(x-x') = \frac{1}{(2\pi)^2}\int \omega(k_\nu)\,e^{i k_\nu (x^\nu - x'^\nu)}\,d^4k \tag{2.21}$$

über und beachten (2.16), (2.18), (2.19), so muß gelten:

$$\left.\begin{aligned} \int \omega(\mathfrak{k},k_4)\,dk_4 = 0; \qquad & g(-k_\nu k^\nu)\,\omega(k_\nu) = 0 \\ \int f(-k_\nu k^\nu)\,\omega(k_\nu)\,k_4\,dk_4 &= \frac{i}{2\pi}. \end{aligned}\right\} \tag{2.22}$$

Diese Bedingungen werden erfüllt durch:

$$\left.\begin{aligned} \omega(k_\nu) &= \sum_{\varrho=1}^{\sigma} \frac{Z_\varrho\,i}{2\pi}\,\mathrm{sgn}\,(k_4)\,\delta(-k_\nu k^\nu - m_\varrho^2) \\ \text{bzw.} \qquad & \\ W(x-x') &= \sum_{\varrho=1}^{\sigma} Z_\varrho\,\Delta_{m_\varrho}(x-x'), \end{aligned}\right\} \tag{2.23}$$

wobei die Koeffizienten Z_ϱ der Beziehung

$$\sum_{\varrho=1}^{\sigma} Z_\varrho\,f(+m_\varrho^2) = 1 \tag{2.24}$$

genügen müssen. Da die $f(+m_\varrho^2)$ untereinander nicht übereinstimmen (sonst könnten die verschiedenen m_ϱ^2 nicht alle Wurzeln von $g(m^2)=0$ sein], können wir neben (2.24) noch fordern:

$$\sum_{\varrho=1}^{\sigma} Z_\varrho = 0. \tag{2.25}$$

Dann heben sich im Sinne der Regularisierung [4] die δ-Funktionsartigen Singularitäten in $W(x-x')$ weg.

§ 3

a) Aufstellung des Energieimpulstensors. Wir fassen jetzt (1.1) als allgemeinrelativistisches Variationsprinzip auf. Die invariante skalare Dichte L hänge von folgenden Argumenten ab:

$$\{\psi_{M|\nu,\ldots|\nu_n}(j);\quad g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(j);\quad a(t,w)\}$$

$$(j,t,w=1\ldots k;\quad n=0\ldots p;\quad l=0\ldots q),$$

wobei

$$a(t,w)=\gamma_{tw}\int_t^w ds \tag{3.1}$$

der geodätische Abstand von x_t und x_w ist. Unser Ausgangspunkt ist nun folgender Gedanke: Sollen die aus dem allgemeinen Variationsprinzip $\delta\{\mathfrak{G}+\mathfrak{L}\}=0$ durch Variation der $g_{\nu\mu}$ folgenden metrischen Feldgleichungen

$$\frac{\delta\mathfrak{G}}{\delta g_{\nu\mu}}+\frac{\delta\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}}\equiv G^{\nu\mu}+T^{\nu\mu}=0 \tag{3.2}$$

widerspruchsfrei sein, so muß wegen $G_{||\mu}{}^{\nu\mu}\equiv 0$ auch

$$T_{||\mu}^{\nu\mu}=0 \tag{3.3}$$

gelten. Der Beweis von (3.3) für beliebige $g_{\nu\mu}$ erfolgt später. Wir stellen zunächst $T^{\nu\mu}$ auf. Es ist

$$T^{\nu\mu}(x)=\frac{\delta_{\mathrm{I}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)}+\frac{\delta_{\mathrm{II}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)}. \tag{3.4}$$

Die Indizes I bzw. II beziehen sich auf die explizit in L vorkommenden $g_{\nu\mu}(j)$ bzw. auf diejenigen in den $a(t;w)$. Es ist zweckmäßig die Größen:

$$P^{M;\nu_1\ldots\nu_n}(x)=\sum_{i=0}^{p-n}(-1)^i\,\partial_{\mu_1\ldots\mu_i}\left(\frac{\partial\mathfrak{L}(x)}{\partial\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n|\mu_1\ldots|\mu_i}(x)}\right) \tag{3.5}$$

$$Q^{\nu\mu;\varrho_1\ldots\varrho_l}(x)=\sum_{i=0}^{q-l}(-1)^i\,\partial_{\varkappa_1\ldots\varkappa_i}\left(\frac{\partial_{\mathrm{I}}\mathfrak{L}(x)}{\partial g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l|\varkappa_1\ldots|\varkappa_i}(x)}\right) \tag{3.6}$$

einzuführen. Sie erfüllen mit beliebigen χ die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned}\sum_{n=0}^{p}\frac{\partial\mathfrak{L}(x)}{\partial\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x)}\chi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) &= P^M(x)\,\chi_M(x)+\partial_\nu\times\\ &\times\left(\sum_{n=0}^{\varrho-1}P^{M\nu\nu_1\ldots\nu_n}(x)\,\chi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x)\right)\end{aligned}\right\}\tag{3.7}$$

$$\left.\begin{aligned}\sum_{l=0}^{q}\frac{\partial_{\mathrm{I}}\mathfrak{L}(x)}{\partial g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho l}(x)}\chi_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho l}(x) &= Q^{\nu\mu}(x)\,\chi_{\nu\mu}(x)+\partial_\varrho\times\\ &\times\left(\sum_{l=0}^{q-1}Q^{\nu\mu;\varrho\varrho_1\ldots\varrho_l}(x)\,\chi_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(x)\right).\end{aligned}\right\}\tag{3.8}$$

Man zeigt nun leicht:

$$\frac{\delta_{\mathrm{I}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)}=Q^{\nu\mu}(x).\tag{3.9}$$

Andererseits ist vorläufig $\int\frac{\delta_{\mathrm{II}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)}\delta g_{\nu\mu}(x)\,d^4x$ nur eine formale Schreibweise für den Ausdruck:

$$\sum_{t,w=1}^{k}\int\frac{\partial L}{\partial a(t,w)}\delta_g a(t,w)\,d^4x_1\ldots d^4x_k\tag{3.10}$$

mit

$$\delta_g a(t,w)=\gamma_{tw}\int_t^w\frac{1}{2}\,\delta g_{\nu\mu}\big(x(s)\big)\,\frac{dx^\nu}{ds}\,\frac{dx^\mu}{ds}\,ds.\tag{3.11}$$

Führen wir jedoch

$$\mathfrak{F}\big(x_t,x_w;x(s)\big)=\left\{\begin{aligned}&\frac{1}{2}\,\frac{dx^\nu}{ds}\,\frac{dx^\mu}{ds}\text{ für }x(s)\text{ zwischen }x_t,\ x_w\\ &0\text{ für alle anderen }x(s)\text{ auf }\gamma_{tw}\end{aligned}\right\}\tag{3.12}$$

und eine δ-Funktion $\delta(\gamma_{tw};x)$ auf der Geodätischen γ_{tw} ein, so daß für beliebige Funktionen $f(x)$ gilt:

$$\int f(x)\,\delta(\gamma_{tw},x)\,d^4x=\gamma_{tw}\int f\big(x(s)\big)\,dx,\tag{3.13}$$

so nimmt der Ausdruck (3.10) die Form $\int\frac{\delta_{\mathrm{II}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)}\delta g_{\nu\mu}(x)\,d^4x$ an mit:

$$\frac{\delta_{\mathrm{II}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)}=\sum_{t,w=1}^{k}\int\frac{\partial L}{\partial a(t,w)}K(x_t,x_w,x)\,d^4x_1\ldots d^4x_k,\tag{3.14}$$

wobei

$$K(x_t,x_w;x)=\delta(\gamma_{tw},x)\,\mathfrak{F}\big(x_t,x_w;x(s)\big)\tag{3.15}$$

gesetzt wurde. Aus (3.9), (3.14) und (3.4) folgt die allgemeine Gestalt von $T^{\nu\mu}(x)$.

b) Beweis des Erhaltungssatzes. Wir wollen nun den Erhaltungssatz (3.3) aus der Invarianz von L beweisen. Er gilt dann für beliebige, also

auch speziellrelativistische $g_{\nu\mu}$. Für eine infinitesimale Koordinatentransformation

$$x_j'^{\nu} = x_j^{\nu} + \xi^{\nu}(x_j) \tag{3.16}$$

folgt wegen der Invarianz von L:

$$\left.\begin{aligned}\int \sum_{j=1}^{k} \Big\{ \sum_{n=0}^{p} \frac{\partial L}{\partial \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(j)} \delta\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(j) + \sum_{l=0}^{q} \frac{\partial L}{\partial g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(j)} \delta g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(j) + \\ + L\,\xi^{\nu}_{|\nu}(j) + \sum_{w=1}^{k} \frac{\partial L}{\partial a(j,w)} \delta_x a(j,w) \Big\} d^4x_1 \ldots d^4x_k = 0 .\end{aligned}\right\} \tag{3.17}$$

Dabei ist:

$$\delta_x a(j,w) \equiv a'(x_j', x_w') - a(x_j, x_w) . \qquad (=0) \tag{3.18}$$

Neben den $\delta\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) = \psi'_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x') - \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x)$ benutzen wir jetzt

$$\left.\begin{aligned}&\delta^*\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) \\ &= \psi'_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) - \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) = \delta\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) - \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n|\varrho}(x)\xi^{\varrho} .\end{aligned}\right\} \tag{3.19}$$

Analoges gilt für die $g_{\nu\mu}$. Entscheidend ist die leicht beweisbare Relation

$$\big(\delta^*\psi_M(x)\big)_{|\nu_1\ldots|\nu_n} = \delta^*\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) ; \big(\delta^* g_{\nu\mu}(x)\big)_{|\varrho_1\ldots|\varrho_l} = \delta^* g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(x) . \tag{3.20}$$

Es wird dann:

$$\delta_x a(j,w) = \frac{1}{2}\gamma_{tw} \int_t^w \delta^* g_{\nu\mu}\big(x(s)\big) \frac{dx^{\nu}}{ds} \frac{dx^{\mu}}{ds} ds + g_{\nu\mu}(x) \frac{dx^{\mu}}{ds} \xi^{\nu}(x)\Big|_t^{\blacksquare} . \tag{3.18'}$$

Weiterhin beachten wir, daß die totale Ableitung dL/dx_j^{ν}, definiert durch $L(\ldots x_j^{\nu} + \xi_j^{\nu} \ldots) - L(\ldots x_j^{\nu} \ldots) = \frac{dL}{dx_j^{\nu}} \xi_j^{\nu}$, in zwei Anteile $\frac{d_{\mathrm{I}}L}{dx_j^{\nu}} + \frac{d^{\mathrm{II}}L}{dx_j^{\nu}} = \frac{dL}{dx_j^{\nu}}$ zerfällt, mit:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d_{\mathrm{I}}L}{dx_j^{\nu}} &= \sum_{n=0}^{p} \frac{\partial L}{\partial \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(j)} \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n|\nu}(j) + \sum_{l=0}^{q} \frac{\partial L}{\partial g_{\sigma\lambda|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(j)} g_{\sigma\lambda_1\varrho|\ldots|\varrho_l|\nu}(j) \\ \frac{d_{\mathrm{II}}L}{dx_j^{\nu}} &= \sum_{j\neq w=1}^{k} \Big\{ \frac{\partial L}{\partial a(w,j)} g_{\mu\nu}(j) \frac{dx_j^{\mu}}{ds} - \frac{\partial L}{\partial a(j,w)} g_{\mu\nu}(j) \frac{dx_j^{\mu}}{ds} \Big\} .\end{aligned}\right\} \tag{3.21}$$

Schließlich verwenden wir zur Umformung noch (3.12) bis (3.15) und (2.4). Dann geht (3.17) über in:

$$\left.\begin{aligned}\int \Big\{ \sum_{n=0}^{p} \frac{\partial \mathfrak{L}(x)}{\partial \psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x)} \delta^*\psi_{M|\nu_1\ldots|\nu_n}(x) + \\ + \sum_{l=0}^{q} \frac{\partial \mathfrak{L}(x)}{\partial g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(x)} \delta^* g_{\nu\mu|\varrho_1\ldots|\varrho_l}(x) + \\ + \big(\mathfrak{L}(x)\xi^{\nu}(x)\big)_{|\nu} + \frac{\delta_{\mathrm{II}}\mathfrak{L}}{\delta g_{\nu\mu}(x)} \delta^* g_{\nu\mu}(x) \Big\} d^4x = 0 .\end{aligned}\right\} \tag{3.22}$$

Daraus entsteht durch Einsetzen von (3.7), (3.8) mit $\chi_M = \delta^* \psi_M$; $\chi_{\nu\mu} = \delta^* g_{\nu\mu}$ und mit (3.4):

$$\left.\begin{aligned} 0 = \int \{ P^M(x)\, \delta^* \psi_M(x) + T^{\nu\mu}(x)\, \delta^* g_{\nu\mu}(x) \}\, d^4x + \\ + \int\limits_{\Omega} \Big\{ \mathfrak{L}(x)\, \xi^\nu(x) + \sum_{n=0}^{p-1} P^{M\,\nu\nu_1\dots\nu_n}(x)\, \delta^* \psi_{M\,|\nu_1\dots|\nu_n}(x) + \\ + \sum_{l=0}^{q-1} Q^{\lambda\sigma;\nu\varrho_1\dots\varrho_l}(x)\, \delta^* g_{\lambda\sigma|\varrho_1\dots|\varrho_l}(x) \Big\}\, d\sigma_\nu . \end{aligned}\right\} \quad (3.23)$$

Wir können nun gemäß dem Transformationsverhalten von ψ_M und $g_{\nu\mu}$ ansetzen:

$$\left.\begin{aligned} \delta^* \psi_{M\,|\nu_1\dots|\nu_n}(x) &= \xi^\nu_{|\mu}\, \mathfrak{B}_\nu{}^{\mu\, N\, \mu_1\dots\mu_n}_{M\,\nu_1\dots\nu_n}\, \psi_{N\,|\mu_1\dots|\mu_n}(x) - \psi_{M\,|\nu_1\dots|\nu_n|\nu}\, \xi^\nu + \cdots \\ \delta^* g_{\lambda\sigma|\varrho_1\dots|\varrho_l}(x) &= \xi^\nu_{|\mu}\, \mathfrak{C}_\nu{}^{\mu,\varkappa\tau,\mu_1\dots\mu_l}_{,\lambda\sigma,\varrho_1\dots\varrho_l}\, g_{\varkappa\tau|\mu_1\dots|\mu_l}(x) - g_{\lambda\sigma|\varrho_1\dots|\varrho_l|\nu}(x)\, \xi^\nu + \cdots . \end{aligned}\right\} \quad (3.24)$$

Glieder mit höheren Ableitungen der ξ^ν wurden weggelassen. Speziell gilt:

$$\delta^* g_{\nu\mu} = -\left(\xi^\varrho_{|\nu}\, g_{\varrho\mu} + \xi^\varrho_{|\nu}\, g_{\nu\varrho} + g_{\nu\mu|\varrho}\, \xi^\varrho\right). \quad (3.24')$$

Ferner bemerken wir, daß die durch Variation der ψ_M entstehenden Materiefeldgleichungen in unserer Bezeichnungsweise

$$P^M(x) = 0 \quad (3.25)$$

lauten. Wird dies alles in (3.23) benutzt, so ergibt sich nach nochmaliger partieller Integration endlich:

$$0 = \int \left(T^{\nu\mu}(x) + T^{\mu\nu}(x)\right)_{\|\mu}\, \xi_\nu(x)\, d^4x + \int \{ \mathfrak{Y}^\tau_\nu\, \xi^\nu + \mathfrak{Z}^{\tau\mu}{}_\nu\, \xi^\nu_{|\mu} + \cdots \}\, d\sigma_\tau \quad (3.26)$$

mit:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Y}^\tau_\nu &= -\left(T^\tau_\nu + T_\nu{}^\tau\right) + \\ &+ \Big\{ \mathfrak{L}(x)\, \delta^\tau_\nu - \sum_{n=0}^{p-1} P^{M\,\tau\nu_1\dots\nu_n}(x)\, \psi_{M\,|\nu_1\dots|\nu_n|\nu}(x) - \sum_{l=0}^{q-1} Q^{\lambda\sigma,\tau\varrho_1\dots\varrho_l}(x)\, g_{\lambda\sigma|\varrho_1\dots|\varrho_l|\nu}(x) \Big\} . \end{aligned}\right\} \quad (3.27)$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Z}^{\tau\mu}{}_\nu = \{ &P^{M\,\tau\nu_1\dots\nu_n}(x)\, \mathfrak{B}_\nu{}^{\mu\, N\, \mu_1\dots\mu_n}_{M\,\nu_1\dots\nu_n}\, \psi_{N\,|\mu_1\dots|\mu_n}(x) + \\ &+ Q^{\lambda\sigma;\tau\varrho_1\dots\varrho_l}(x)\, \mathfrak{C}_\nu{}^{\mu,\varkappa\tau,\mu_1\dots\mu_l}_{,\lambda\sigma,\varrho_1\dots\varrho_l}\, g_{\varkappa\tau|\mu_1\dots|\mu_l}(x) \}. \end{aligned}\right\} \quad (3.28)$$

Da man $\xi^\nu(x)$ im Inneren des Integrationsgebietes $\mathfrak{R}$ willkürlich wählen kann, während es auf dem Rande Ω verschwinden soll, folgt sofort

$$\left(T^{\nu\mu}(x) + T^{\mu\nu}(x)\right)_{\|\mu} = 0, \qquad \text{d.h. Gl. (3.3).}$$

In der lokalen Theorie ($k = 1$) ist die bei der Ableitung von (3.26) verwendete Feldgleichung (3.25) eine reine Differentialgleichung und hängt daher nicht vom Gebiet $\mathfrak{R}$ ab. Wählt man in diesem Falle nunmehr ξ^ν

auf dem Rande von $\mathfrak{R}$ geeignet und beachtet, daß auch $\mathfrak{R}$ beliebig angenommen werden darf, so folgt:

$$\mathfrak{P}^{\tau}_{\nu|\tau} = 0; \qquad \mathfrak{P}^{\mu}_{\nu} + \mathfrak{Z}^{\tau\mu}{}_{\nu|\tau} = 0. \tag{3.29}$$

Daraus kann mit Hilfe von (3.27), (3.28) eine neue explizite Form neben (3.4) für $T^{\nu\mu}(x)$ entnommen werden. Im nichtlokalen Falle dagegen hängt die Feldgleichung (3.25) als Integrodifferentialgleichung von $\mathfrak{R}$ ab und $\mathfrak{R}$ muß deshalb ein für allemal fest gewählt werden. Die Beziehungen (3.29) lassen sich dann nicht mehr ableiten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden vom Verfasser in seiner Dissertation im wesentlichen auch für den Fall erhalten, wo die Feldfunktionen ψ_M außer von den Raumzeit-Koordinaten noch von „inneren Koordinaten" abhängen.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Ludwig, möchte ich für viele wertvolle Diskussionen und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 297—306 (1957)

Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Tübingen

Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems

I. Die Differentialgleichungen und ihre stationären Lösungen

Von

Werner Braunbek

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Oktober 1956)

Im Anschluß an die Methoden der langsam veränderlichen Modulationsfunktionen von van der Pol und von Kryloff und Bogoljuboff wird hier die nichtlineare Bewegungsgleichung mit Kraftglied $(kx+\mu x^3)$ und mit äußerer harmonisch-periodischer Anregung behandelt. Die Differentialgleichungen erster Ordnung für die Modulationsfunktionen (Amplitude u und Phase φ) werden nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen. Sie werden zunächst zur Ermittlung der *stationären* Schwingungen ohne und mit Dämpfung verwendet. Die Resonanzkurve wird diskutiert und die kritische Dämpfung, unterhalb der instabile stationäre Schwingungen möglich werden, bestimmt. In der späteren Fortsetzung sollen die *nicht*-stationären Bewegungen mittels der hier aufgestellten Differentialgleichungen für die Modulationsfunktionen behandelt werden.

Einleitung

Schwach nichtlineare schwingungsfähige Systeme von einem Freiheitsgrad werden zweckmäßig so behandelt, daß man eine Lösung der Bewegungsgleichung in der Form:

$$x = b_1 \cos \omega t + b_2 \sin \omega t$$

oder

$$x = a \cos (\omega t + \varphi)$$

ansetzt und dabei b_1, b_2, a und φ als im Vergleich zu der Schwingung mit der Frequenz ω *langsam* veränderliche Funktionen der Zeit betrachtet. In der ersten Form ist diese Methode von van der Pol[1] begründet, in der zweiten vor allem von Kryloff und Bogoljuboff[2] entwickelt worden. Man geht dabei so vor, daß man durch Einsetzen obiger Ansätze in die nichtlineare Bewegungsgleichung und Absondern der Grundschwingungsglieder Differentialgleichungen *erster* Ordnung für die langsam veränderlichen Modulationsfunktionen b_1 und b_2 bzw. a und

[1] Pol, B. van der: Tijdschr. v. h. Ned. Radiogen. **1**, 1 (1920). — Phil. Mag. (7) **3**, 65 (1927).

[2] Kryloff, N., u. N. Bogoljuboff: Einführung in die nichtlineare Mechanik (russisch), Kiew 1937. Ins Englische übersetzt durch S. Lefschetz. Princeton Univ. Press 1943.

φ zu gewinnen sucht, aus denen sich dann Aussagen über mögliche stationäre Lösungen (*konstante* b_1 und b_2, bzw. a und φ) und deren Stabilität, unter Umständen auch Integrationsmöglichkeiten für nichtstationäre Lösungen ergeben.

Dieses Verfahren kann auf Bewegungsgleichungen *ohne* („freie") oder *mit* rechter Seite („erzwungene" Schwingungen) angewandt werden. Im letzteren Fall ist bis jetzt fast nur die VAN DER POLsche Gleichung[1]:

$$\ddot{x} - (\alpha - \beta x^2)\,\dot{x} + \omega_1^2 x = F\cos\omega t$$

behandelt worden, die praktische Bedeutung für die Theorie der Röhren-Schwingungskreise besitzt und wegen der bei geringer Amplitude negativen Dämpfung bereits ohne Zwangskraft Schwingungen in Selbsterregung liefert. Das besondere Interesse dieser Gleichung liegt in der Unterdrückung der selbsterregten Eigenschwingung durch die aufgezwungene Schwingung, sobald die „Verstimmung" $\Omega = \omega - \omega_1$ unter eine bestimmte Grenze sinkt (das bekannte „Mitnehmen" der Hochfrequenztechnik), wobei dann stationäre Schwingungen mit der Frequenz ω möglich werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ähnliche Methoden auf eine einfachere nichtlineare Bewegungsgleichung anzuwenden, nämlich auf eine Gleichung mit linearer Dämpfung (unter Umständen Dämpfung Null) und nichtlinearem Kraftgesetz von der Form $(k x + \mu x^3)$, bei der keine Selbsterregung auftritt, die daher in der Phasenebene keinen „limit cycle" besitzt und somit im ganzen Frequenzbereich stationäre Schwingungen mit der Zwangsfrequenz ω erlaubt. Die wesentlich durchsichtigeren Verhältnisse bei dieser Gleichung machen es möglich, auch ausführlich auf die *nicht*stationären Lösungen einzugehen, die bereits ohne Dämpfung interessante Züge aufweisen.

Eine gewisse Vorarbeit in dieser Richtung im Bereich linearer Schwingungsgleichungen ist durch eine frühere Arbeit von K. AUCH und dem Verfasser[3] geleistet worden, die sich allerdings auf ein System mit zwei Freiheitsgraden bezieht, von der sich aber leicht der Übergang zu den nichtstationären Bewegungen eines Systems mit einem Freiheitsgrad machen läßt, indem man die Masse des zweiten Schwingkörpers gegen ∞ gehen läßt. Diese Arbeit wird im folgenden als A zitiert.

Die Differentialgleichungen erster Ordnung für die Modulationsfunktionen

a) Die Bewegungsgleichung. Die Bewegungsgleichung, von der wir ausgehen, soll folgende Form haben

$$\ddot{x} + 2r\dot{x} + \omega_1^2 x + n x^3 = F\cos\omega t. \qquad (1)$$

[3] AUCH, K., u. W. BRAUNBEK: Ann. Physik (6) **15**, 255 (1955).

Damit die Lösung als modulierte cos-Schwingung mit langsam veränderlicher Modulationsfunktion dargestellt werden kann, müssen die Dämpfungskonstante r, der Nichtlinearitätskoeffizient n und die Verstimmung $\Omega = \omega - \omega_1$ kleine Größen sein, genauer

$$\left.\begin{aligned} \frac{r}{\omega_1} &\ll 1 \\ \frac{n x_{\max}^2}{\omega_1^2} &\ll 1 \\ \frac{\Omega}{\omega_1} &\ll 1 . \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Da die Maximalamplitude $x_{\max}$ wesentlich durch F mitbestimmt wird, gilt auch für F eine entsprechende Begrenzung.

Um für die späteren Gleichungen eine möglichst einfache Form zu gewinnen, ist es zweckmäßig, statt x eine reduzierte Variable

$$\xi = \frac{2\omega}{F} x \quad \text{(Dimension von } \xi\text{: Zeit)} \tag{3}$$

einzuführen, sowie eine Größe Ω_n von der Dimension einer Frequenz zu definieren durch:

$$\Omega_n^3 = \frac{3}{32} \frac{n F^2}{\omega^3} . \tag{4}$$

Ω_n ist ein Maß für die Nichtlinearität des Systems. Die zweite der Bedingungen (2) kann, da $x_{\max}$ die Größenordnung F/ω^2 hat, damit geschrieben werden:

$$\frac{\Omega_n}{\omega_1} \ll 1 . \tag{2'}$$

Die Bewegungsgleichung wird zu:

$$\ddot{\xi} + 2r\dot{\xi} + \omega_1^2 \xi + \tfrac{8}{3} \omega \Omega_n^3 \xi^3 = 2\omega \cos \omega t . \tag{5}$$

Daß beim Argument des Zwangsgliedes auf der rechten Seite keine Phasenkonstante δ zugefügt wird, bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit, da hierdurch nur der Zeitanfangspunkt festgelegt wird.

Für die Vorzeichen der vorkommenden Größen soll folgendes gelten:

ω und ω_1 sind definitionsgemäß positiv,

F ist definitionsgemäß positiv,

r ist definitionsgemäß positiv (positive Dämpfung),

$\Omega = \omega - \omega_1$ kann positiv oder negativ sein.

n kann je nach Art des Systems positiv oder negativ sein,

Ω_n hat dann stets das Vorzeichen von n

(positives Ω_n: Systemfrequenz *steigt* mit steigender Amplitude).

Als Lösungsansatz für die Bewegungsgleichungen verwenden wir:

$$\xi = u_1 \cos \omega t - u_2 \sin \omega t \tag{6}$$

oder:

$$\xi = u \cos (\omega t + \varphi), \tag{7}$$

wobei u_1, u_2, u und φ in bezug auf $\cos \omega t$ langsam veränderliche Funktionen der Zeit sein sollen, also,

$$\frac{\dot{f}}{f} \ll \omega; \quad \frac{\ddot{f}}{\dot{f}} \ll \omega \tag{8}$$

für alle vier Funktionen*.

Die Verknüpfung der Darstellung (6) und der Darstellung (7) bedingt:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= u \cos \varphi \\ u_2 &= u \sin \varphi \\ u^2 &= u_1^2 + u_2^2. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Definitionsgemäß soll u positiv sein und φ zwischen $(+\pi)$ und $(-\pi)$ liegen.

Es sollen nun für u und φ (oder entsprechend für u_1 und u_2) Differentialgleichungen erster Ordnung von der Form

$$\dot{u} = F(u, \varphi)$$
$$\dot{\varphi} = G(u, \varphi)$$

gewonnen werden.

b) Plausibilitäts-Ableitung der Differentialgleichungen erster Ordnung. In A, Gl. (31), (32) und (33)[4] wurden für ein lineares System mit zwei Freiheitsgraden (zwei gekoppelte Schwingmassen m_1 und m_2) die Differentialgleichungen erster Ordnung für die langsam veränderlichen Amplituden A_1 und A_2 und die langsam veränderliche Phase φ aufgestellt.

Den hier behandelten Fall eines Systems mit *einem* Freiheitsgrad unter einer harmonischen Zwangskraft, zunächst für ein lineares System ohne Dämpfung, erhält man hieraus mit $m_2 \to \infty$. Damit werden die Gleichungen von A:

$$\dot{A}_1 = -\frac{\varrho_1 A_2}{\omega_1 + \omega_2} \sin \varphi$$
$$\dot{A}_2 = 0$$
$$\dot{\varphi} = \omega_1 - \omega_2 - \frac{\varrho_1 A_2}{(\omega_1 + \omega_2) A_1} \cos \varphi.$$

* Da die Funktionen teilweise Nullstellen haben, lassen sich die Forderungen (8) in deren Umgebung nicht erfüllen. Immerhin sind die vorkommenden Funktionen so beschaffen, daß bei $f = 0$ auch $\ddot{f} = 0$ wird und auch in der Umgebung der Nullstellen $\ddot{f}/f \ll \omega^2$ bleibt.

[4] AUCH, K., u. W. BRAUNBEK: Siehe Fußnote 3 auf S. 298.

Schreibt man F für $\varrho_1 A_2$, A für A_1, ω für ω_2 und beachtet, daß $1/(\omega_1+\omega)$ bis auf Glieder, die dagegen von der Größenordnung Ω/ω klein sind, durch $1/2\omega$ ersetzt werden darf, so kommt:

$$\dot{A} = -\frac{F}{2\omega}\sin\varphi$$

$$\dot{\varphi} = -\Omega - \frac{F}{2\omega A}\cos\varphi.$$

Mit der [entsprechend (3)] reduzierten Größe $u = 2\omega A/F$ nehmen die Gleichungen die noch einfachere Form an:

$$\dot{u} = -\sin\varphi$$

$$\dot{\varphi} = -\Omega - \frac{\cos\varphi}{u}$$

Hieran sind nun noch Korrekturen

1. für die Dämpfung
2. für die Nichtlinearität anzubringen.

Es ist plausibel, anzunehmen, daß die Dämpfung keine Phasen-, sondern nur eine Amplitudenveränderung bewirkt, die in der ersten Gleichung ein Zusatzglied $-ru$ erforderlich macht*.

Es ist weiterhin plausibel, anzunehmen, daß der Einfluß der Nichtlinearität in erster Näherung dadurch berücksichtigt werden kann, daß in der zweiten Gleichung statt ω_1 die wirkliche, amplitudenabhängige Frequenz ω_1' des nichtlinearen Systems gesetzt wird. Diese ist bei dem gegebenen Kraftgesetz[5]:

$$\omega_1' \approx \omega_1 + \frac{3}{8}\frac{nA^2}{\omega_1} \approx \omega_1 + \Omega_n^3 u^2.$$

So werden die korrigierten, für die Funktionen u und φ des Lösungsansatzes (7) der Bewegungsgleichung (5) gültigen Differentialgleichungen erster Ordnung:

$$\dot{u} = -\sin\varphi - ru \tag{10}$$

$$\dot{\varphi} = -\Omega + \Omega_n^3 u^2 - \frac{\cos\varphi}{u} \tag{11}$$

Da u wie ξ die Dimension einer Zeit, r, Ω und Ω_n die Dimension einer reziproken Zeit haben, ist die dimensionelle Homogenität der Gl. (10) und (11) unmittelbar ersichtlich.

* Dieses Zusatzglied läßt sich für den linearen Fall auch streng bestätigen.

[5] Siehe z.B. MINORSKY, N.: Introduction to non-linear mechanics, S. 192. Ann Arbor 1947.

Für die Beurteilung der Größenordnung der einzelnen Glieder ist zu beachten, daß, wenn ε eine von erster Ordnung kleine, dimesionslose Größe bedeutet, r, Ω und Ω_n von der Größenordnung $\varepsilon\omega$ sind. u muß daher im Laufe der Entwicklung (damit alle Glieder jeder Gleichung gleiche Größenordnung haben) *groß* wie $\varepsilon^{-1}\omega^{-1}$ werden. $\dot{\varphi}$ wird dann ebenfalls klein wie $\varepsilon\omega$, $\dot{u}$ (dimensionslos) dagegen von der Größenordnung 1. Das bedeutet, wenn u und φ periodische Funktionen sind (was für $r=0$ streng der Fall ist), daß ihre Periode (Größenordnung $u/\dot{u}$ oder $\varphi/\dot{\varphi}$) $\gg\omega^{-1}$, von der Größenordnung Ω^{-1} oder Ω_n^{-1} ist. u und φ sind also tatsächlich „langsam" veränderliche Funktionen.

c) Konsequente Ableitung der Differentialgleichungen erster Ordnung. Hier gehen wir von dem Lösungsansatz (6) aus, den wir in die Bewegungsgleichung (5) einsetzen.

Es wird:

$$\dot{\xi} = (\dot{u}_1 \cos\omega t) - \omega\, u_1 \sin\omega t - (\dot{u}_2 \sin\omega t) - \omega\, u_2 \cos\omega t$$

$$\ddot{\xi} = (\ddot{u}_1 \cos\omega t) - 2\omega\, \dot{u}_1 \sin\omega t - \omega^2 u_1 \cos\omega t$$

$$- (\ddot{u}_2 \sin\omega t) - 2\omega\, \dot{u}_2 \cos\omega t + \omega^2 u_2 \sin\omega t.$$

Die eingeklammerten Glieder sind wegen (8) klein gegen die anderen und werden daher weggelassen. In $\ddot{\xi}$ wäre an sich auch $2\omega\,\dot{u}_1 \ll \omega^2 u_1$ und $2\omega\,\dot{u}_2 \ll \omega^2 u_2$. Da aber die Glieder $\omega^2 u_1$ und $\omega^2 u_2$ beim Einsetzen bis auf Reste geringerer Größenordnung wegkompensiert werden, muß man hier die Glieder mit $\dot{u}_1$ und $\dot{u}_2$ mitnehmen.

Ferner wird:

$$\begin{aligned}\xi^3 &= u_1^3 \cos^3\omega t - 3\, u_2^2\, u_2 \cos^2\omega t \sin\omega t + \\ &\quad + 3\, u_1\, u_2^2 \cos\omega t \sin^2\omega t - u_2^3 \sin^3\omega t \\ &= \tfrac{3}{4}\, u_1 (u_1^2 + u_2^2) \cos\omega t - \tfrac{3}{4}\, u_2 (u_1^2 + u_2^2) \sin\omega t + \\ &\quad + \text{Glieder mit } \cos 3\,\omega t \text{ und } \sin 3\,\omega t.\end{aligned}$$

Diese letzteren Glieder werden weggelassen, da nur die Grundschwingung betrachtet werden soll. Man könnte übrigens die Methode auch auf die Oberschwingungen ausdehnen, wenn man statt (6) eine FOURIER-Reihe, die nach ungeraden Vielfachen von ω fortschreitet, mit langsam veränderlichen Koeffizienten ansetzte.

Beim Einsetzen in (5) und Trennen der Glieder mit $\cos\omega t$ und derjenigen mit $\sin\omega t$ erhält man nun die zwei Gleichungen:

$$-2\omega\,\dot{u}_2 - \omega^2 u_1 - 2r\omega\, u_2 + \omega_1^2 u_1 + 2\omega\,\Omega_n^3 u_1 (u_1^2 + u_2^2) = 2\omega$$

$$-2\omega\,\dot{u}_1 + \omega^2 u_2 - 2r\omega\, u_1 - \omega_1^2 u_2 - 2\omega\,\Omega_n^3 u_2 (u_1^2 + u_2^2) = 0.$$

Ersetzt man noch $\omega^2 - \omega_1^2$ durch $2\omega(\omega - \omega_1) = 2\omega\,\Omega$, was nur eine Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung Ω^2 bedeutet, und löst nach $\dot{u}_1$ und $\dot{u}_2$ auf, so kommt:

$$\dot{u}_1 = \Omega u_2 - \Omega_n^3 u_2(u_1^2 + u_2^2) - r u_1 \tag{12}$$

$$\dot{u}_2 = -\Omega u_1 + \Omega_n^3 u_1(u_1^2 + u_2^2) - r u_2 - 1. \tag{13}$$

Diese Differentialgleichungen erster Ordnung für u_1 und u_2 sind die (10) und (11) entsprechenden Gleichungen in der (u_1, u_2)-Darstellung. Der Übergang zur (u, φ)-Darstellung geschieht leicht mittels (9), indem man bildet:

$$u\dot{u} = u_1\dot{u}_1 + u_2\dot{u}_2$$

und:

$$\dot{u}_1 = \dot{u}\cos\varphi - u\dot{\varphi}\sin\varphi$$

oder:

$$\dot{\varphi} = \frac{\dot{u}\cos\varphi - \dot{u}_1}{u_2}.$$

Einsetzen von (12) und (13) führt für $\dot{u}$ und $\dot{\varphi}$ identisch auf die Gln. (10) und (11), die auch aus der Plausibilitätsbetrachtung resultiert waren.

Die stationären Bewegungen

Eine Bewegungsgleichung von der einfachen Form (1) muß (im Gegensatz z. B. zur VAN DER POLschen Gleichung) für *alle* Zwangsfrequenzen ω stationäre Bewegungen erlauben, die, sofern sie stabil sind, wegen der positiven Dämpfung von benachbarten, nichtstationären Bewegungen her asymptotisch angestrebt werden (durch geeignete Anfangsbedingungen natürlich auch von vornherein exakt verwirklicht werden können).

Man erhält die *konstante* Amplitude u_∞ und Phase φ_∞ solch einer stationären Schwingung jetzt aus (10) und (11) mit

$$\dot{u} = 0; \quad \dot{\varphi} = 0.$$

Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei verschwindender Dämpfung, für $r \to 0$. Hier kommt aus (10) und (11):

$$\sin\varphi_\infty = 0; \qquad \varphi_\infty = 0 \quad \text{oder} \quad \pi$$

$$\cos\varphi_\infty = \pm 1$$

und:

$$\Omega_n^3 u_\infty^3 - \Omega u_\infty \mp 1 = 0. \tag{14}$$

Die Gl. (14) liefert bei gegebenen Ω_n, d. h. bei gegebener Nichtlinearität des Systems und gegebener Stärke der Erregung, u_∞ in Funktion von Ω, also die *Resonanzkurve* des Systems. Sie stellt zwei Kurvenäste je dritter Ordnung dar, von denen aber, da u_∞ definitionsgemäß positiv

ist, nur die positiven Teile betrachtet werden. Man löst (14) zweckmäßig nach Ω auf:

$$\Omega = \Omega_n^3 u_\infty^2 \mp \frac{1}{u_\infty}. \tag{15}$$

Das Bild der Resonanzkurve für $\Omega_n = +1$ zeigt die Fig. 1a, für $\Omega_n = -1$ die Fig. 1b. Die Kurven sind auch für andere Werte von $|\Omega_n|$ gültig, wenn man sie in der Ω-Richtung im Verhältnis $|\Omega_n|$ dehnt, in der u_∞-Richtung im selben Verhältnis staucht. Die gestrichelt eingezeichnete „Mittellinie" $\Omega = \Omega_n^3 u_\infty^2$ stellt nichts anderes als die durch die Nichtlinearität bedingte Amplitudenabhängigkeit der Frequenz der freien

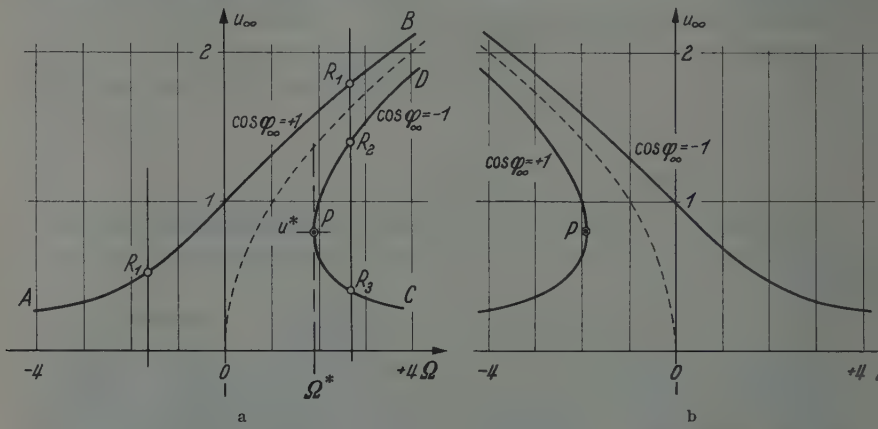


Fig. 1 a u. b. Ungedämpfte Resonanzkurve für positives a) und negatives b) Ω_n

Schwingungen dar. Sowohl für positives wie für negatives Ω_n gehört der *linke* Kurvenast zu $\cos\varphi_\infty = +1$, der *rechte* Kurvenast zu $\cos\varphi_\infty = -1$.

Für alles weitere soll immer nur der Fall *positiven* Ω_n betrachtet werden. Den Fall mit negativem Ω_n, der z.B. näherungsweise beim gewöhnlichen Pendel vorliegt, kann man an Hand der Gl. (14) und der Fig. 1b leicht entsprechend diskutieren.

Von besonderem Interesse ist der Punkt P, Fig. 1a, in dem der eine Ast der Resonanzkurve eine senkrechte Tangente besitzt. Er hat die Koordinaten:

$$\left.\begin{aligned} \Omega^* &= \frac{3}{2}\sqrt[3]{2}\,\Omega_n \approx 1{,}90\,\Omega_n \\ u^* &= \frac{1}{2}\sqrt[3]{4}\,\Omega_n^{-1} \approx 0{,}79\,\Omega_n^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Eine Stabilitätsuntersuchung durch Betrachtung der Variationen von u und φ[6] ergibt, daß der obere Kurvenast in seinem ganzen Ver-

[6] Näheres siehe z.B. MINORSKY, N.: Siehe Fußnote 5 auf S. 301, S. 317ff. (Dort aber mehrere entstellende Druckfehler!)

lauf AB aus stabilen stationären Schwingungen besteht, der untere aber nur in dem Teil PC, während der Teil PD instabilen Bewegungen entspricht.

So liefert die Resonanzkurve also (für $\Omega_n > 0$)

für $\Omega < \Omega^*$ 1 stabile Lösung (R_1),

für $\Omega > \Omega^*$ 2 stabile (R_1 und R_3) und 1 instabile Lösung (R_2)

für die Amplitude stationärer Schwingungen.

Für $r \neq 0$, für gedämpfte Schwingungen, liefert (10) und (11) mit $\dot{u} = 0$; $\dot{\varphi} = 0$ nach Elimination von φ_∞ für u_∞ die Gleichung 6. Grades für die Resonanzkurve:

$$u_\infty^2 \left[(\Omega_n^3 u_\infty^2 - \Omega)^2 + r^2\right] = 1 \qquad (17)$$

oder nach Ω aufgelöst:

$$\Omega = \Omega_n^3 u_\infty^2 \mp \sqrt{\frac{1}{u_\infty^2} - r^2}. \qquad (18)$$

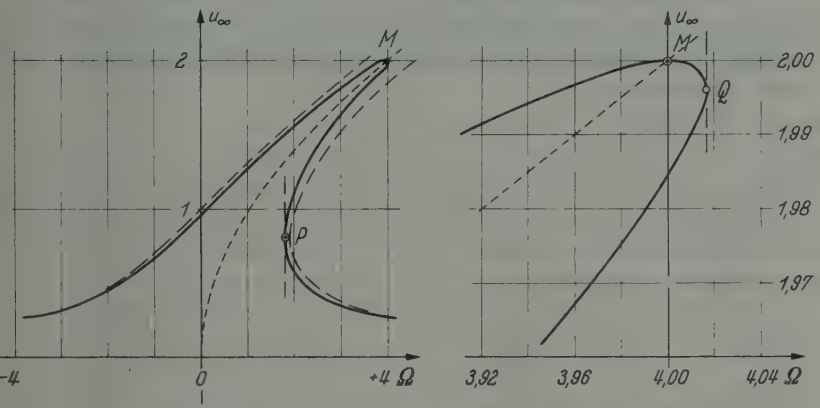


Fig. 2. Gedämpfte Resonanzkurve (rechts Resonanzspitze 50fach vergrößert)

Die Resonanzkurve für $\Omega_n = +1$ und $r = 0{,}5$ ist in Fig. 2 gezeichnet. Die maximal mögliche stationäre Amplitude liegt auf der „Mittellinie" $\Omega = \Omega_n^3 u_\infty^2$ und beträgt

$$(u_\infty)_{\max} = \frac{1}{r} \quad \text{(Punkt } M\text{)},$$

genau wie bei der Resonanz eines linearen Systems, nur daß sie jetzt bei der Verstimmung

$$\Omega_{(\max)} = \frac{\Omega_n^3}{r^2}$$

erreicht wird.

Die Resonanzkurve hat nun zwei Punkte P und Q mit senkrechten Tangenten, deren u_∞-Werte sich (Extrema von $\Omega(u_\infty)$ nach (18)] aus der Gleichung:

$$4\,\Omega_n^6 u_\infty^6 (1 - r^2 u_\infty^2) = 1$$

ergeben. Diese hat zwei positive Wurzeln (Punkte P und Q), wenn $r < r_{\text{krit}}$ ist, sonst keine. Da zwischen den Punkten P und Q notwendig ein Wendepunkt liegen muß, kann r_{krit} aus der Bedingung errechnet werden, daß P, Q und dieser Wendepunkt zusammenfallen, daß also gleichzeitig $d\Omega/du_\infty$ und $d^2\Omega/du_\infty^2$ verschwinden. Dies liefert nach (18):

$$r_{\text{krit}} = \frac{\Omega_n}{2}\sqrt{3}.$$

In der Resonanzkurve Fig. 2 entspricht das Stück PQ instabilen stationären Schwingungen. Ein solches Stück, und damit die Möglichkeit von „Sprüngen" bei langsamer Veränderung der Zwangsfrequenz, tritt also nur auf, wenn die Dämpfung unter dem oben angegebenen kritischen Wert liegt, der nach (4) von der Nichtlinearität und von der Stärke der Erregung abhängt.

Die bis hierher erzielten Ergebnisse, die teilweise Bekanntes wiedergeben, bilden die Grundlage für die Behandlung nichtstationärer Bewegungen, mit denen sich die demnächst erscheinende Fortsetzung dieser Arbeit befassen wird.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 307—316 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Die Termaufspaltung in elektrostatischen Kristallfeldern

Von

E. Fick

(Eingegangen am 15. Oktober 1956)

In einem rein elektrostatischen Kristallfeld ergibt sich für die Betheschen Kristallterme teilweise eine zusätzliche Entartung, die durch die Invarianz des Hamilton-Operators gegenüber einer Umkehr aller Impuls- und Spinrichtungen bedingt ist. Durch eine Untersuchung der irreduziblen Darstellungen der 32 Kristallklassen werden die zusammenfallenden Energieterme bestimmt. Die Anzahl und Vielfachheit der Terme, die sich innerhalb eines Kristallsystems als unabhängig von der Kristallklasse ergeben, werden angegeben. In einem Anhang sind die spezifischen, irreduziblen Darstellungen der Kristalldoppelgruppen zusammengestellt.

Auf ein Ion oder Atom in einem Kristall wirkt ein von allen übrigen Ionen stammendes Kristallfeld, das je nach seiner Symmetrie die Entartung der Elektronenterme des freien Ions teilweise oder ganz aufhebt. Bei Vernachlässigung eines Elektronenaustausches zwischen benachbarten Ionen gelangt man damit zu einer Beschreibung der bei den Salzen der Übergangselemente auftretenden Kristallspektren[1], deren besondere Schärfe gerade dadurch bedingt ist, daß in den beiden zu einer Spektrallinie gehörenden Zuständen kein wesentliches Übergreifen von Elektronen benachbarter Ionen stattfindet.

Die Termbeeinflussung durch ein Kristallfeld wurde von H. Bethe[2] und W. Opechowski[3] in gruppentheoretischer Weise behandelt. Von K.H. Hellwege[4] stammt eine analytische, d.h. wesentlich auf den Elektroneneigenfunktionen basierende Untersuchung des Problems. Es wird dabei angenommen, daß die Symmetrie des Kristallfeldes durch die Symmetrie der Lage des Atoms im Kristall gegeben ist, d.h. das Kristallfeld besitzt dieselben Symmetrien wie die zugehörige Kristallklasse. Die sich daraus ergebende Termaufspaltung ist unabhängig von der Art des Kristallfeldes. Wegen der *elektrostatischen* Natur der Kristallfelder kann jedoch eine an sich mögliche magnetische Termaufspaltung gegenüber der elektrischen vernachlässigt werden, so daß von den

[1] Vgl. z.B. Fick, E., u. G. Joos: Handbuch der Physik (S. Flügge), Bd. 28, Kristallspektren. Im Erscheinen.

[2] Bethe, H.: Ann. Physik (5) **3**, 133 (1929).

[3] Opechowski, W.: Physica, Haag **7**, 552 (1940).

[4] Hellwege, K.H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 357 (1949).

Betheschen Kristalltermen unter Umständen einige zusammenfallen können. Diese sog. Kramerssche Entartung der Kristallterme wurde von K. H. Hellwege[5] auf analytische Weise untersucht. Es ist jedoch danach nicht in allen Fällen möglich, eindeutig die Anzahl der sich ergebenden Terme anzugeben. In der vorliegenden *gruppentheoretischen* Behandlung der Termaufspaltung in rein elektrischen Kristallfeldern, die wesentlich auf Untersuchungen von E. Wigner[6] basiert, ergibt sich eine derartige Schwierigkeit nicht. Die Anzahl und Vielfachheit der Kristallterme lassen sich eindeutig bestimmen.

Die gruppentheoretische Behandlungsweise

Der Zustand eines Atoms mit N Elektronen läßt sich im Rahmen der Paulischen Spinbehandlung durch die Wellenfunktion

$$\left.\begin{aligned}\psi &= \psi(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, \sigma_1, \ldots, \sigma_N)\\ &= \sum_{s_1=-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \cdots \sum_{s_N=-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \psi^{s_1 \cdots s_N}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N)\, \xi_1^{(s_1)}(\sigma_1) \ldots \xi_N^{(s_N)}(\sigma_N)\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

beschreiben, die der Gleichung

$$\mathscr{H}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, \mathfrak{p}_1, \ldots, \mathfrak{p}_N, \mathfrak{S}_1, \ldots, \mathfrak{S}_N)\, \psi = E\psi \quad (2)$$

genügt, wobei der Hamilton-Operator von den Ortskoordinaten $\mathfrak{r}_\nu$, den Impulsoperatoren $\mathfrak{p}_\nu = -i\hbar\,\mathrm{grad}_\nu$ und den Paulischen Spinmatrizen $\mathfrak{S}_\nu$ der Elektronen abhängt. Die Funktionen $\xi_\nu^{(\frac{1}{2})}(\sigma_\nu) = \delta_{\sigma_\nu, \frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ und $\xi_\nu^{(-\frac{1}{2})}(\sigma_\nu) = \delta_{\sigma_\nu, -\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ stellen die von den beiden magnetischen Einstellungsmöglichkeiten $\sigma_\nu = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ abhängigen Paulischen Spinfunktionen dar. Von Kramers[7,1] wurde gezeigt, daß dann

$$\left.\begin{aligned}\tilde{\psi} &= \tilde{\psi}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, \sigma_1, \ldots, \sigma_N)\\ &= \sum_{s_1=\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \cdots \sum_{s_N=\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} (-1)^{N/2-\sum_{k=1}^{N} s_k}\, \psi^{s_1 \cdots s_N^*}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N)\, \xi_1^{(-s_1)}(\sigma_1) \ldots \xi_N^{(-s_N)}(\sigma_N)\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

eine Eigenfunktion von

$$\mathscr{H}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, -\mathfrak{p}_1, \ldots, -\mathfrak{p}_N, -\mathfrak{S}_1, \ldots, -\mathfrak{S}_N)\, \tilde{\psi} = E\tilde{\psi} \quad (4)$$

ist und zwar für denselben Energiewert E. Beschreibt man mit E. Wigner[6] diese Umkehrung aller Impuls- und Spinrichtungen, die nichts

[5] Hellwege, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 143, 150 (1949).

[6] Wigner, E.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1932**, 546.

[7] Kramers, H. A.: Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **33**, 959 (1930). Siehe auch Kramers, H. A.: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 1, S. 390. 1938.

anderes als eine *Zeitumkehr* darstellt, durch einen Operator $\mathscr{K}$

$$\mathscr{K}\psi = \tilde{\psi} \tag{5}$$

für den die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \mathscr{K}^2\psi &= (-1)^N\psi \\ \mathscr{K}(a\psi_1 + b\psi_2) &= a^*\mathscr{K}\psi_1 + b^*\mathscr{K}\psi_2 \qquad (a, b = \text{const}) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

gelten, so sieht man, daß $\mathscr{K}$ ein nichtlinearer Operator ist. Bei *gerader* Elektronenzahl N werden die Relationen (6) zu denselben, die für den Übergang zum Konjugiert-komplexen gelten*. In diesem Fall erhält man dieselben Ergebnisse wie nach der SCHRÖDINGERschen Theorie ohne Spinberücksichtigung, in der die Umkehr der Impulsrichtungen den Übergang von ψ nach ψ^* bedingt (vgl. Fußnote * auf S. 310).

Befindet sich ein Atom in einem elektrostatischen Feld, so ist seine HAMILTON-Funktion invariant gegenüber einer Umkehr aller Impuls- und Spinrichtungen[8] und zu einem Eigenwert E gehören dann die beiden Eigenfunktionen ψ und $\mathscr{K}\psi = \tilde{\psi}$. Im Fall ungerader Elektronenzahl ergibt sich daraus nach KRAMERS[7], daß unabhängig von der Symmetrie des elektrischen Feldes jeder Eigenwert notwendig einen geraden Entartungsgrad besitzt (KRAMERS-Entartung). Die genaue Anzahl und Vielfachheit der Terme in rein elektrischen Kristallfeldern erhält man (für beliebige Elektronenzahl), wenn man neben der Symmetrie gegenüber Zeitumkehr auch die räumliche Symmetriegruppe berücksichtigt, die entsprechend der gegebenen Kristallklasse aus allen Drehungen und Drehspiegelungen R besteht, welche den Kristall in sich überführen[1] und deren irreduzible Darstellungen $D(R)$

$$\mathscr{O}_R\psi^\mu = \sum_{\lambda=1}^{t} D^{\lambda\mu}(R)\,\psi^\lambda \qquad (\mu = 1, \ldots, t) \tag{7}$$

zu einem nach BETHE t-fachen Energiewert gehören. Die Untersuchung des direkten Produktes vom Zeitumkehroperator $\mathscr{K}$ und dem Symmetrieoperator $\mathscr{O}_R$, die miteinander vertauschbar sind,

$$\mathscr{K}\,\mathscr{O}_R = \mathscr{O}_R\mathscr{K} \tag{8}$$

wurde von E. WIGNER[6] durchgeführt, wobei die herkömmliche Darstellungstheorie wegen der Nichtlinearität von $\mathscr{K}$ nicht anwendbar ist. Es zeigt sich, daß das Auftreten einer zusätzlichen Entartung durch die Symmetrie der Zeitumkehr davon abhängig ist, ob

I. die Darstellung D einer reellen Darstellung äquivalent ist, und wenn nicht, ob

* Wegen der Spineigenfunktionen in Gl. (3) ist $\mathscr{K}$ nicht mit $\mathscr{K}^\circ$, dem Übergang zum Konjugiert-komplexen, direkt identisch; es gilt vielmehr $\mathscr{K} = \mathscr{U}\mathscr{K}^\circ$, wobei $\mathscr{U}$ eine unitäre Transformation ist, die auf die Spinfunktionen wirkt (vgl. E. WIGNER[6]).

[8] LUDWIG, G.: Die Grundlagen der Quantenmechanik, S. 247. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

II. die Darstellung D mit D^* nicht äquivalent oder

III. die Darstellung D mit D^* äquivalent ist.

Der letzte Fall kann nur auftreten, wenn die Dimension der Darstellung geradzahlig ist. Von G. Frobenius und I. Schur[9] wurde andererseits schon früher gezeigt, daß die Frage welcher dieser drei *Arten* eine gegebene Darstellung angehört, durch ihre *Charaktere* $\chi(R)$ bereits eindeutig bestimmt ist. Es gilt nämlich das Kriterium

$$\sum_R \chi(R^2) = \alpha n, \tag{9}$$

wonach die Summe über die Charaktere der Quadrate aller Gruppenelemente einer Darstellung gleich α mal der Gruppenordnung n ist, wobei $\alpha = 1{,}0$ oder -1 ist, je nachdem ob die Darstellung von der I., II. oder III. Art ist. Damit ergibt sich, daß ein Bethescher Term (Vielfachheit t) in einem elektrostatischen Kristallfeld bei gerader Elektronenzahl N nur für $\alpha = 1$ und bei ungeradem N nur für $\alpha = -1$ bestehen bleibt. In allen anderen Fällen verdoppelt die Symmetrie $\mathscr{K}$ die Vielfachheit ($v = 2t$).

Tabelle 1

Darstellung D	$\chi(R)$	α	N gerade v	N ungerade v
I. Art	alle reell	$+1$	t	$2t$
II. Art	nicht alle reell	0	$2t$	$2t$
III. Art	alle reell	-1	$[2t]$	t

v = Vielfachheit der Terme im rein elektrostatischen Kristallfeld; t = Vielfachheit der Terme nach Bethe.

Für $\alpha = 1$ und ungerader Elektronenzahl fallen zwei Terme derselben Darstellung zusammen, während für $\alpha = 0$ immer zwei Terme aus D und D^* zusammenfallen. Der Fall $\alpha = -1$ und gerades N, in dem sich auch eine Verdoppelung der Entartung ergeben würde, ist nicht realisiert.

Untersuchung der 32 Kristallklassen

*1. Gerade Elektronenzahl (J ganzzahlig)**. Aus den Tabellen[1,2,10] der Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Kristallklassen läßt sich

* Bei den Salzen der *Seltenen Erden* stellt sich der Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{J}$ zum Kristallfeld ein. In der *Eisenreihe* hingegen ist das Kristallfeld so stark, daß die $L\,S$-Koppelung in erster Näherung aufgehoben wird und der Bahndrehimpuls $\mathfrak{L}$ sich zum Kristallfeld einstellt[1]. In diesem Fall ist die ganzzahlige Quantenzahl L maßgebend; unabhängig von der Anzahl der Elektronen erfolgt dann die Behandlung *immer* wie im Fall 1.

[9] Frobenius, G., u. I. Schur: Sitzgsber. Akad. Wiss. Berlin **1906**, 186.

[10] Wilson, E.B., J.C. Decius u. P.C. Cross: Molecular Vibrations, S. 323. London 1955. — Hartmann, H.: Theorie der chemischen Bindung, S. 347. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

die *Art* der einzelnen Darstellungen ermitteln. Die identische Darstellung ${}^1\Gamma_1 (= A)$ ist natürlich stets von der I. Art, ihre Terme bleiben einfach.

Zyklische Gruppen $\mathscr{C}_p$

Tabelle 2. Die Darstellungen der einzelnen Gruppen sind in der ersten Spalte durch die gruppentheoretischen Symbole, in der zweiten durch die Symbole in der Molekülphysik und in der dritten durch die HELLWEGEschen Kristallquantenzahlen[4] bezeichnet*

	Darstellung			α	v		Darstellung			α	v
			μ						μ		
$\mathscr{C}_1$	${}^1\Gamma_1$	A	0	1	1	$\mathscr{C}_4$	${}^1\Gamma_1$	A	0	1	1
							${}^1\Gamma_2$	B	2	1	1
$\mathscr{C}_2$	${}^1\Gamma_1$	A	0	1	1		${}^1\Gamma_3$	E	-1	0	2
	${}^1\Gamma_2$	B	1	1	1		${}^1\Gamma_4$	E	1	0	
$\mathscr{C}_3$	${}^1\Gamma_1$	A	0	1	1	$\mathscr{C}_6$	${}^1\Gamma_1$	A	0	1	1
	${}^1\Gamma_2$	E	-1	0	2		${}^1\Gamma_2$	B	3	1	1
	${}^1\Gamma_3$	E	1	0			${}^1\Gamma_3$	E_1	-1	0	2
							${}^1\Gamma_4$	E_1	1	0	
							${}^1\Gamma_5$	E_2	-2	0	2
							${}^1\Gamma_6$	E_2	2	0	

*Die Terme mit $+\mu$ und $-\mu$ fallen zu einem zweifachen Term zusammen**; alle anderen bleiben einfach.*

Diedergruppen $\mathscr{D}_p$.

Für sämtliche Darstellungen ist $\alpha = 1$. *Die Symmetrie $\mathscr{K}$ liefert keine weitere Entartung:* die einfachen Terme bleiben einfach, die zweifachen bleiben zweifach.

Tetraedergruppe $\mathscr{T}$

Tabelle 3

Darstellung			α	v
		μ		
${}^1\Gamma_1$	A	0	1	1
${}^1\Gamma_2$	E	-1	0	2
${}^1\Gamma_3$	E	1	0	
${}^3\Gamma_4$	F	$\{0, \pm 1\}$	1	3

Die Terme mit $\mu = +1$ und $\mu = -1$ liefern einen zweifachen Term.

Oktaedergruppe $\mathscr{O}$

Es ist stets $\alpha = 1$. Es gibt keine weitere Entartung.

* Da für einfache Kristallzustände $\psi(x' = R_p x) = \exp\left[\frac{2\pi i}{p}\,\mu(R_p)\right] \cdot \psi(x) = \chi(R_p^{-1}) \cdot \psi(x)$ gilt, ist $\chi(R_p^{-1}) = \exp\left[\frac{2\pi i}{p}\,\mu(R_p)\right]$, wobei R_p die Drehung $\frac{2\pi}{p}$ um die p-zählige Kristallachse bedeutet.

** Dieser Satz wird bereits bei K. H. HELLWEGE[5] angegeben. Seine allgemeine Gültigkeit ist dort jedoch von der Erfüllung einer Gleichung abhängig.

Die übrigen Kristallklassen

Die Darstellungen der Gruppen $\mathfrak{C}_i$ (Inversionszentrum I) und $\mathfrak{C}_s$ (eine Spiegelebene σ) sind von der I. Art; die Terme bleiben einfach. Alle übrigen Kristallklassen sind entweder isomorph zu den bisher aufgeführten und haben damit dieselben Eigenschaften oder sie sind das direkte Produkt aus diesen mit $\mathfrak{C}_i$ oder $\mathfrak{C}_s$ (Tabelle 4).

Tabelle 4

	p gerade	p ungerade
$\mathfrak{C}_{pv} =$	$\mathfrak{D}_p$	$\mathfrak{D}_p$
$\mathfrak{C}_{ph} =$	$\mathfrak{C}_p \times \mathfrak{C}_i$	$\mathfrak{C}_p \times \mathfrak{C}_s$
$\mathfrak{S}_{2p} =$	$\mathfrak{C}_{2p}$	$\mathfrak{C}_p \times \mathfrak{C}_i$
$\mathfrak{D}_{pd} =$	$\mathfrak{D}_{2p}$	$\mathfrak{D}_p \times \mathfrak{C}_i$
$\mathfrak{D}_{ph} =$	$\mathfrak{D}_p \times \mathfrak{C}_i$	$\mathfrak{D}_{2p}$

$\mathfrak{T}_d = \mathfrak{O}$
$\mathfrak{T}_h = \mathfrak{T} \times \mathfrak{C}_i$, $\mathfrak{O}_h = \mathfrak{O} \times \mathfrak{C}_i$

Wegen $I^2 = \sigma^2 = E$ (= Einheit) ist nach Gl. (9) die *Art* der Darstellung des direkten Produktes durch den in Tabelle 4 an erster Stelle geschriebenen Faktor bestimmt. Die ungerade Darstellung (u) ist von derselben Art wie die entsprechende gerade Darstellung (g). Bei den Kristallklassen mit Inversionsachsen fallen Terme mit den Kristallquantenzahlen μ_I und $-\mu_I$ und nur diese zusammen.

*2. Ungerade Elektronenzahl (J halbzahlig)**. Bei ungerader Elektronenzahl (halbzahlige Drehimpulsquantenzahl) ergeben sich die Kristallterme aus den spezifischen irreduziblen Darstellungen der Kristalldoppelgruppen[1, 2, 3]. Eine vollständige Zusammenstellung dieser Darstellungen findet sich im Anhang, wobei auch die *Art* der Darstellung angegeben ist. Man sieht, daß in rein elektrischen Kristallfeldern für sämtliche *nichtkubische* Kristallklassen nur *zweifache* Terme ($v = 2$) auftreten können. Von den nach Bethe einfachen Termen fallen für $\alpha = 0$ jene mit den Kristallquantenzahlen $+\mu$ und $-\mu$ (bzw. $+\mu_I$ und $-\mu_I$) zusammen, während für $\alpha = 1$ je zwei Terme aus dieser reellen Darstellung, die stets eine gerade Anzahl von Bethe-Termen umfaßt, zusammengehören. Die zweidimensionalen Darstellungen sind hingegen alle von der III. Art; die Terme bleiben zweifach.

Kubisches Kristallsystem: In der *Tetraederdoppelgruppe* $\mathfrak{T}^\dagger$ ist die Darstellung ${}^2\Gamma_5$ von der III. Art, ihre Terme bleiben *zweifach*. Für ${}^2\Gamma_6$ und ${}^2\Gamma_7$ hingegen ist $\alpha = 0$, d.h. es ergeben sich *vierfache* Terme. Dasselbe gilt auch für $\mathfrak{T}_h^\dagger = \mathfrak{T}^\dagger \times \mathfrak{C}_i$, wobei nur noch zwischen geraden und ungeraden Termen unterschieden wird. In der *Oktaederdoppelgruppe* $\mathfrak{O}^\dagger$, ebenso in $\mathfrak{T}_d^\dagger$ und $\mathfrak{O}_h^\dagger$, ist für alle Darstellungen $\alpha = -1$, es ergibt sich *keine* weitere Entartung.

* Vgl. Fußnote * auf S. 310.

3. Die Anzahl der Terme in elektrostatischen Kristallfeldern. Die Anzahl der t-fachen BETHEschen Kristallterme, die bei gegebener Drehimpulsquantenzahl J des freien Atoms zu einer t-dimensionalen Darstellung gehören, wurde von K. H. HELLWEGE[4] für alle 32 Kristallklassen bestimmt. Die obigen Untersuchungen über das Zusammenfallen von Termen gewisser Darstellungen erlauben damit die Anzahl der Terme in rein elektrischen Kristallfeldern anzugeben. Es ergibt sich, daß — im Gegensatz zu den BETHEschen Termen — *die Gesamtzahl der v-fachen Terme von elektrostatischen Kristallfeldern für alle Kristallklassen eines Kristallsystems gleich ist* (Tabelle 5). Bei halbzahligem J liefert jedes nichtkubische, elektrische Kristallfeld $J+\frac{1}{2}$ zweifache Terme.

Tabelle 5. *Anzahl der v-fachen Terme in einem rein elektrostatischen Kristallfeld. Das Symbol $[a]$ stellt die größte in a enthaltene ganze Zahl dar. Die Funktionen $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$ und $\varphi(y)$, die beim kubischen System auftreten, sind durch die unten stehende Tabelle definiert, wobei sich x bzw. y bei gegebenem J aus $J=x+6\lambda$ bzw. $J=y+3\lambda$ ($\lambda=0, 1, 2, \ldots$) bestimmen*

Kristallsystem	$J=0\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ \ldots$ $J=$ ganzzahlig	v	$J=\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{7}{2}\ \frac{9}{2}\ \frac{11}{2}\ \ldots$ $J=$ halbzahlig	v
triklin monoklin rhombisch	$1\ 3\ 5\ 7\ 9\ 11\ldots\quad 2J+1$	1		
trigonal	$1\ 1\ 1\ 3\ 3\ 3\ \ldots\ 2\left[\frac{J}{3}\right]+1$	1		
hexagonal	$0\ 1\ 2\ 2\ 3\ 4\ \ldots\ \left[\frac{2J-1}{3}\right]+1$	2	$1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ \ldots\ J+\frac{1}{2}$	2
tetragonal	$1\ 1\ 3\ 3\ 5\ 5\ \ldots\ 2\left[\frac{J}{2}\right]+1$	1		
	$0\ 1\ 1\ 2\ 2\ 3\ \ldots\ \left[\frac{J+1}{2}\right]$	2		
kubisch	$1\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0\ \ldots\ \varphi_1(x)+\left[\frac{J}{6}\right]$	1	$1\ 0\ 1\ 2\ 1\ 2\ \ldots\ \varphi(y)+\left[\frac{J}{3}\right]$	2
	$0\ 0\ 1\ 0\ 1\ 1\ \ldots\ \varphi_2(x)+\left[\frac{J}{6}\right]$	2		
	$0\ 1\ 1\ 2\ 2\ 3\ \ldots\ \left[\frac{J+1}{2}\right]$	3	$0\ 1\ 1\ 1\ 2\ 2\ \ldots\ \left[\frac{J+\frac{3}{2}}{3}\right]$	4

x	0	1	2	3	4	5
$\varphi_1(x)$	1	0	0	1	1	0
$\varphi_2(x)$	0	0	1	0	1	1

y	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
$\varphi(y)$	1	0	1

Anhang

Die spezifischen, irreduziblen Darstellungen der Kristalldoppelgruppen. Die zur Gruppe $\mathfrak{G}$ einer Kristallklasse gehörende *Kristalldoppelgruppe* $\mathfrak{G}^\dagger$ ist definiert[3] als die Gruppe der $2n$ Matrizen der unitären Gruppe $\mathfrak{u}_2$, die den n Elementen von $\mathfrak{G}$ zugeordnet sind[11]. Eine Darstellung von $\mathfrak{G}^\dagger$, die keine (eindeutige) Darstellung von $\mathfrak{G}$ ist, nennt man „spezifische" Darstellung von $\mathfrak{G}^\dagger$. Die spezifischen, irreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{G}^\dagger$ bestimmen die Kristallterme bei ungerader Elektronenzahl. Einer Klasse C von $\mathfrak{G}$, die Drehungen um π enthält, welche auf wenigstens einer anderen Drehung um π von $\mathfrak{G}$ senkrecht stehen, entspricht nach Opechowski *eine* Klasse von $\mathfrak{G}^\dagger$, deren irreduzible, spezifische Darstellungen stets den Charakter 0 besitzen. Allen anderen Klassen C von $\mathfrak{G}$ entsprechen zwei Klassen $\overline{C}$ und $\overline{\overline{C}}$ von $\mathfrak{G}^\dagger$, deren irreduzible, spezifische Darstellungen Charaktere mit entgegengesetztem Vorzeichen haben: $\bar{\chi} = -\bar{\bar{\chi}}$. Enthält die Kristallklasse eine *Drehinversionsachse*, so ist $\mathfrak{G}^\dagger$ eine abstrakte Gruppe, deren Elemente von der Form $\mathfrak{J}\mathfrak{u}$ sind, wobei $\mathfrak{J}$ entweder die Einheit E oder die Inversion I ($I^2 = E$) und $\mathfrak{u}$ ein Element der unitären Gruppe $\mathfrak{u}_2$ ist, das durch die Drehung bestimmt ist. Die Multiplikation zweier Elemente ist dann gegeben durch $\mathfrak{J}_1\mathfrak{u}_1 \cdot \mathfrak{J}_2\mathfrak{u}_2 = \mathfrak{J}_1\mathfrak{J}_2\,\mathfrak{u}_1\mathfrak{u}_2$.

Im folgenden sind die Charaktere der spezifischen, irreduziblen Darstellungen der Kristalldoppelgruppen angegeben. Mit $hC_{p(q)}$ bzw. $hI_{p(q)}$ bezeichnen wir dabei eine Klasse von $\mathfrak{G}^\dagger$, die h Elemente der Ordnung q aus $\mathfrak{G}^\dagger$ umfaßt, welchen in $\mathfrak{G}$ Drehungen C_p um den Winkel $\frac{2\pi}{p}$ bzw. Drehinversionen $I_p = I\,C_p$ entsprechen (I_2 = Spiegelebene.). Zwei Klassen aus $\mathfrak{G}^\dagger$, die einer Klasse in $\mathfrak{G}$ entsprechen, werden mit einem Quer- bzw. Doppelquerstrich versehen. Die zu den Darstellungen ${}^t\Gamma$ der Dimension t gehörigen Kristallquantenzahlen[4] sind jeweils in der 2. Spalte angegeben. In der vorletzten Spalte findet sich die *Art* der Darstellung und in der letzten die Vielfachheit v der zugehörigen Terme im rein elektrostatischen Kristallfeld.

$\mathfrak{C}_1^\dagger$		$\overline{E}$	$\overline{\overline{E}}$	α	v
${}^1\Gamma_2$	$\mu = \frac{1}{2}$	1	−1	1	2

$\mathfrak{C}_i^\dagger$		$\overline{E}$	$\overline{\overline{E}}$	$\overline{I}$	$\overline{\overline{I}}$	α	v
${}^1\Gamma_3$	$\mu_I = 0$	1	−1	1	−1	1	2
${}^1\Gamma_4$	$\frac{1}{2}$	1	−1	−1	1	1	2

$\mathfrak{C}_i^\dagger = \mathfrak{C}_1^\dagger \times \mathfrak{C}_i$

$\mathfrak{C}_2^\dagger$		$\overline{E}$	$\overline{\overline{E}}$	$\overline{C}_{2(4)}$	$\overline{\overline{C}}_{2(4)}$		
$\mathfrak{C}_s^\dagger$		$\overline{E}$	$\overline{\overline{E}}$	$\overline{I}_{2(4)}$	$\overline{\overline{I}}_{2(4)}$	α	v
${}^1\Gamma_3$	$\mu_{(I)} = -\frac{1}{2}$	1	−1	i	$-i$	0	2
${}^1\Gamma_4$	$\frac{1}{2}$	1	−1	$-i$	i	0	

[11] Wigner, E.: Gruppentheorie, S. 172. Braunschweig 1931.

$\mathscr{C}_3^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$\overline{C_3}_{(6)}$	$\overline{\overline{C_3}}_{(3)}$	$\overline{C_3^2}_{(6)}$	$\overline{\overline{C_3^2}}_{(3)}$	α	v
${}^1\Gamma_4$	$\mu=\frac{3}{2}$	1	−1	−1	1	−1	1	1	2
${}^1\Gamma_5$	$-\frac{1}{2}$	1	−1	ε	$-\varepsilon$	ε^*	$-\varepsilon^*$	0	2
${}^1\Gamma_6$	$\frac{1}{2}$	1	−1	ε^*	$-\varepsilon^*$	ε	$-\varepsilon$	0	

$\varepsilon = e^{\frac{i\pi}{3}}$

$\mathscr{C}_4^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$\overline{C_2}_{(4)}$	$\overline{\overline{C_2}}_{(4)}$	$\overline{C_4}_{(8)}$	$\overline{\overline{C_4}}_{(8)}$	$\overline{C_4^3}_{(8)}$	$\overline{\overline{C_4^3}}_{(8)}$	α	v
$\mathscr{S}_4^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$\overline{C_2}_{(4)}$	$\overline{\overline{C_2}}_{(4)}$	$\overline{I_4}_{(8)}$	$\overline{\overline{I_4}}_{(8)}$	$\overline{I_4^3}_{(8)}$	$\overline{\overline{I_4^3}}_{(8)}$		
${}^1\Gamma_5$	$\mu_{(I)}=-\frac{1}{2}$	1	−1	i	$-i$	ε	$-\varepsilon$	ε^*	$-\varepsilon^*$	0	2
${}^1\Gamma_6$	$\frac{1}{2}$	1	−1	$-i$	i	ε^*	$-\varepsilon^*$	ε	$-\varepsilon$	0	
${}^1\Gamma_7$	$\frac{3}{2}$	1	−1	i	$-i$	$-\varepsilon$	ε	$-\varepsilon^*$	ε^*	0	2
${}^1\Gamma_8$	$-\frac{3}{2}$	1	−1	$-i$	i	$-\varepsilon^*$	ε^*	$-\varepsilon$	ε	0	

$\varepsilon = e^{\frac{i\pi}{4}}$

$\mathscr{C}_6^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$\overline{C_2}_{(4)}$	$\overline{\overline{C_2}}_{(4)}$	$\overline{C_3}_{(6)}$	$\overline{\overline{C_3}}_{(3)}$	$\overline{C_3^2}_{(6)}$	$\overline{\overline{C_3^2}}_{(3)}$	$\overline{C_6}_{(12)}$	$\overline{\overline{C_6}}_{(12)}$	$\overline{C_6^5}_{(12)}$	$\overline{\overline{C_6^5}}_{(12)}$	α	v
$\mathscr{C}_{3h}^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$\overline{I_2}_{(4)}$	$\overline{\overline{I_2}}_{(4)}$	$\overline{C_3}_{(6)}$	$\overline{\overline{C_3}}_{(3)}$	$\overline{C_3^2}_{(6)}$	$\overline{\overline{C_3^2}}_{(3)}$	$\overline{I_6}_{(12)}$	$\overline{\overline{I_6}}_{(12)}$	$\overline{I_6^5}_{(12)}$	$\overline{\overline{I_6^5}}_{(12)}$		
${}^1\Gamma_7$	$\mu_{(I)}=-\frac{1}{2}$	1	−1	i	$-i$	ε^2	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^4$	ε^4	ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^5$	ε^5	0	2
${}^1\Gamma_8$	$\frac{1}{2}$	1	−1	$-i$	i	$-\varepsilon^4$	ε^4	ε^2	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^5$	ε^5	ε	$-\varepsilon$	0	
${}^1\Gamma_9$	$-\frac{3}{2}$	1	−1	$-i$	i	−1	1	−1	1	i	$-i$	$-i$	i	0	2
${}^1\Gamma_{10}$	$\frac{3}{2}$	1	−1	i	$-i$	−1	1	−1	1	$-i$	i	i	$-i$	0	
${}^1\Gamma_{11}$	$-\frac{5}{2}$	1	−1	i	$-i$	$-\varepsilon^4$	ε^4	ε^2	$-\varepsilon^2$	ε^5	$-\varepsilon^5$	$-\varepsilon$	ε	0	2
${}^1\Gamma_{12}$	$\frac{5}{2}$	1	−1	$-i$	i	ε^2	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^4$	ε^4	$-\varepsilon$	ε	ε^5	$-\varepsilon^5$	0	2

$\varepsilon = e^{\frac{i\pi}{6}}$

$\mathscr{C}_p^+$ ist isomorph zu $\mathscr{C}_{2p}$.

$\mathscr{D}_2^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2C_2'_{(4)}$	$2C_2''_{(4)}$	$2C_2'''_{(4)}$	α	v
$\mathscr{C}_{2v}^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2I_2'_{(4)}$	$2I_2''_{(4)}$	$2I_2'''_{(4)}$		
${}^2\Gamma_5$	$\mu=\{\pm\frac{1}{2}\}$	2	−2	0	0	0	−1	2

$\mathscr{D}_3^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2\overline{C_3}_{(6)}$	$2\overline{\overline{C_3}}_{(3)}$	$3\overline{C_2}_{(4)}$	$3\overline{\overline{C_2}}_{(4)}$	α	v
$\mathscr{C}_{3v}^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2\overline{C_3}_{(6)}$	$2\overline{\overline{C_3}}_{(3)}$	$3\overline{C_2}_{(4)}$	$3\overline{\overline{C_2}}_{(4)}$		
${}^1\Gamma_4$	$\nu=-\frac{1}{2},\ \mu=\frac{3}{2}$	1	−1	−1	1	i	$-i$	0	2
${}^1\Gamma_5$	$\frac{1}{2}\quad\frac{3}{2}$	1	−1	−1	1	$-i$	i	0	
${}^2\Gamma_6$	$\{\pm\frac{1}{2}\}$	2	−2	1	−1	0	0	−1	2

$\mathscr{D}_4^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2C_{2(4)}$	$2\overline{C_4}_{(8)}$	$2\overline{\overline{C_4}}_{(8)}$	$4C'_{2(4)}$	$4C''_{2(4)}$	α	v
$\mathscr{C}_{4v}^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2C_{2(4)}$	$2\overline{C_4}_{(8)}$	$2\overline{\overline{C_4}}_{(8)}$	$4I'_{2(4)}$	$4I''_{2(4)}$		
$\mathscr{D}_{2d}^+$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2C_{2(4)}$	$2\overline{I_4}_{(8)}$	$2\overline{\overline{I_4}}_{(8)}$	$4C'_{2(4)}$	$4I''_{2(4)}$		
${}^2\Gamma_6$	$\mu_{(I)}=\{\pm\frac{1}{2}\}$	2	−2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	−1	2
${}^2\Gamma_7$	$\{\pm\frac{3}{2}\}$	2	−2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	−1	2

$\mathscr{D}_6^\dagger$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2C_2(4)$	$2\bar{C}_3(6)$	$2\bar{\bar{C}}_3(3)$	$2\bar{C}_6(12)$	$2\bar{\bar{C}}_6(12)$	$6C_2'(4)$	$6C_2''(4)$	α	v
$\mathscr{C}_{6v}^\dagger$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2C_2(4)$	$2\bar{C}_3(6)$	$2\bar{\bar{C}}_3(3)$	$2\bar{C}_6(12)$	$2\bar{\bar{C}}_6(12)$	$6I_2'(4)$	$6I_2''(4)$		
$\mathscr{D}_{3h}^\dagger$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$2I_2(4)$	$2\bar{C}_3(6)$	$2\bar{\bar{C}}_3(3)$	$2\bar{I}_6(12)$	$2\bar{\bar{I}}_6(12)$	$6C_2'(4)$	$6I_2''(4)$		
${}^2\Gamma_7$	$\mu_{(I)}=\{\pm\frac{1}{2}\}$	2	−2	0	1	−1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	−1	2
${}^2\Gamma_8$	$\{\pm\frac{5}{2}\}$	2	−2	0	1	−1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	−1	2
${}^2\Gamma_9$	$\{\pm\frac{3}{2}\}$	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0	−1	2

$\mathscr{T}^\dagger$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$4\bar{C}_3(6)$	$4\bar{\bar{C}}_3(3)$	$4\bar{C}_6^5(6)$	$4\bar{\bar{C}}_3^2(3)$	$6C_2(4)$	α	v
${}^2\Gamma_5$	$\mu=\{\pm\frac{1}{2}\}$	2	−2	1	−1	1	−1	0	−1	2
${}^2\Gamma_6$	$\{-\frac{1}{2},\frac{3}{2}\}$	2	−2	ε	$-\varepsilon$	ε^*	$-\varepsilon^*$	0	0	4
${}^2\Gamma_7$	$\{\frac{1}{2},-\frac{3}{2}\}$	2	−2	ε^*	$-\varepsilon^*$	ε	$-\varepsilon$	0	0	

$\mathscr{O}^\dagger$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$6C_2(4)$	$6\bar{C}_4(8)$	$6\bar{\bar{C}}_4(8)$	$12C_2'(4)$	$8\bar{C}_3(6)$	$8\bar{\bar{C}}_3(3)$	α	v
$\mathscr{T}_d^\dagger$		$\bar{E}$	$\bar{\bar{E}}$	$6C_2(4)$	$6\bar{I}_4(8)$	$6\bar{\bar{I}}_4(8)$	$12I_2(4)$	$8\bar{C}_3(6)$	$8\bar{\bar{C}}_3(3)$		
${}^2\Gamma_6$	$\mu_{(I)}=\{\pm\frac{1}{2}\}$	2	−2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	−1	−1	2
${}^2\Gamma_7$	$\{\pm\frac{3}{2}\}$	2	−2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	−1	−1	2
${}^4\Gamma_8$	$\{\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}\}$	4	−4	0	0	0	0	−1	1	−1	4

Alle übrigen Kristalldoppelgruppen sind das direkte Produkt de
bisher angegebenen Kristalldoppelgruppen mit $\mathscr{C}_i$, wie die folgende z
Tabelle 4 analoge Tabelle zeigt. In dieser ist auch die in den obige

	p gerade	p ungerade
$\mathscr{C}_{pv}^\dagger=$	$\mathscr{D}_p^\dagger$	$\mathscr{D}_p^\dagger$
$\mathscr{C}_{ph}^\dagger=$	$\mathscr{C}_p^\dagger\times\mathscr{C}_i$	$\mathscr{C}_p\times\mathscr{C}_s^\dagger$
$\mathscr{S}_{2p}^\dagger=$	$\mathscr{C}_{2p}^\dagger$	$\mathscr{C}_p^\dagger\times\mathscr{C}_i$
$\mathscr{D}_{pd}^\dagger=$	$\mathscr{D}_{2p}^\dagger$	$\mathscr{D}_p^\dagger\times\mathscr{C}_i$
$\mathscr{D}_{ph}^\dagger=$	$\mathscr{D}_p^\dagger\times\mathscr{C}_i$	$\mathscr{D}_{2p}^\dagger$

$\mathscr{T}_d^\dagger=\mathscr{O}^{\dagger\,1}$

$\mathscr{T}_h^\dagger=\mathscr{T}^\dagger\times\mathscr{C}_i,\quad \mathscr{O}_h^\dagger=\mathscr{O}^\dagger\times\mathscr{C}_i$

Charakterentabellen bereits benützte Isomorphie zwischen verschiedene
Kristalldoppelgruppen angegeben.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 317—322 (1957)

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Die Intensität der magnetischen Protonenresonanzabsorption bei thermischem Gleichgewicht

Von

H. Griem und J. Richter

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Oktober 1956)

Seit der Entdeckung der magnetischen Kernresonanz durch Purcell und Pound[1] sowie durch Bloch[2] ist diese Erscheinung vielfältig untersucht worden. Besonderes Interesse erregten die bei der Energieübertragung von dem System der Kernmomente auf die Brownsche Bewegung der Moleküle auftretenden Relaxationserscheinungen. Hier wird über Messungen der Energieaufnahme des Spinsystems bei der Resonanz im Falle thermischen Gleichgewichts, also hinreichend kleiner Relaxationszeiten, berichtet. Das experimentelle Ergebnis wird mit den theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten verglichen.

Einführung und Theorie

Beim Versuch befinden sich die Protonen unter dem Einfluß eines konstanten oder doch nur langsam veränderlichen starken Magnetfeldes H_z und eines senkrecht dazu polarisierten, schwachen Radiofrequenzfeldes $H_x(t)$. Die Schrödinger-Gleichungen der beiden Spinkomponenten $C_{+\frac{1}{2}}$ und $C_{-\frac{1}{2}}$ lauten dann, wenn μ das magnetische Moment des Protons bezeichnet:

$$\left.\begin{aligned} \hbar/i \frac{d}{dt} C_{+\frac{1}{2}} &= \mu \left[H_x(t)\, C_{-\frac{1}{2}} + H_z C_{+\frac{1}{2}}\right] \\ \hbar/i \frac{d}{dt} C_{-\frac{1}{2}} &= \mu \left[H_x(t)\, C_{+\frac{1}{2}} - H_z C_{-\frac{1}{2}}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Zur Zeit $t=0$ sei $|C_{-\frac{1}{2}}|^2 = 1$ und $|C_{+\frac{1}{2}}|^2 = 0$. Nach der Zeit t wird $C_{+\frac{1}{2}}$ in der üblichen Näherung:

$$C_{+\frac{1}{2}} = i \frac{\mu}{\hbar} \exp\left(+ i \frac{\mu H_z}{\hbar} t\right) \int_0^T H_x(t) \exp\left(- i \frac{2\mu H_z}{\hbar} t\right) dt. \tag{2}$$

Bei dem hier vorliegenden Feld $H_x(t) = 2H_1 \cdot \sin \omega t$ kann die Integration ausgeführt werden:

$$C_{+\frac{1}{2}} = \frac{\mu H_1}{i\hbar} \exp\left(+ i \frac{\mu H_z}{\hbar} t\right) \frac{\exp\left\{+ i \left(\omega - \frac{2\mu H_z}{\hbar}\right) t\right\} - 1}{- \frac{2\mu H_z}{\hbar}}. \tag{3}$$

[1] Purcell, E.M., H.C. Torrey u. R.V. Pound: Phys. Rev. **69**, 37 (1946).

[2] Bloch, F., W.W. Hansen u. M. Packard: Phys. Rev. **69**, 127 (1946).

Daraus folgt für die Übergangswahrscheinlichkeiten $W = \frac{d}{dt}|C_{+\frac{1}{2}}|^2$:

$$W = 2\left(\frac{\mu H_1}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin\left\{\left(\omega - \frac{2\mu H_z}{\hbar}\right)t\right\}}{\omega - \frac{2\mu H_z}{\hbar}}. \tag{4}$$

Da der letzte Faktor bis auf einen Faktor π die δ-Funktion darstellt, läßt sich (4) auch schreiben:

$$W = 2\pi\left(\frac{\mu H_1}{\hbar}\right)^2 \delta\left(\omega - \frac{2\mu H_z}{\hbar}\right). \tag{4a}$$

Die Wahrscheinlichkeit für die induzierte Emission ist gleich der Absorptionsübergangswahrscheinlichkeit. Deshalb erhält man für die pro Volumen- und Zeiteinheit absorbierte Energie p, wenn $Z_{-\frac{1}{2}}$ und $Z_{+\frac{1}{2}}$ die Anzahldichten der Protonen der beiden Spinrichtungen sind:

$$p = \hbar\omega W(Z_{-\frac{1}{2}} - Z_{+\frac{1}{2}}). \tag{5}$$

Da im thermischen Gleichgewicht in sehr guter Näherung $Z_{-\frac{1}{2}} - Z_{+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} Z \frac{2\mu H_z}{kT}$ mit der Anzahldichte Z aller Protonen ist, folgt daraus

$$p = \frac{2\pi\omega Z\mu^3 H_z H_1^2}{\hbar kT}\,\delta\left(\omega - \frac{2\mu H_z}{\hbar}\right). \tag{5a}$$

Im Experiment wird nun H_z schwach moduliert: $H_z = H_0 + H_m \sin\omega_m t$. Für den zeitlichen Mittelwert von p ergibt sich so, wenn die Resonanzbedingung $H_0 = \frac{\hbar\omega}{2\mu}$ erfüllt ist:

$$\bar{p} = \frac{\omega Z\mu^2 H_0 H_1^2}{H_m kT}. \tag{6}$$

Die gesamte absorbierte Leistung $N = \int \bar{p}\, dv$ läßt sich, wenn man berücksichtigt, daß die maximale magnetische Energie $\int \frac{(2H_1)^2\, dv}{8\pi}$ gleich dem halben Produkt aus dem Selbstinduktionskoeffizienten L und dem Quadrat der maximalen Stromstärke J ist, schreiben:

$$N = \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{\pi Z\mu^2 H_0 \cdot \omega L \cdot J^2}{H_m kT}. \tag{7}$$

Darin ist v_1 das Absorptionsvolumen und v_2 das gesamte Volumen des homogen angenommenen Radiofrequenzfeldes. Im Versuch wird diese Leistung mit der in einem Ohmschen Widerstand R verbrauchten Leistung $N' = \frac{1}{2} RJ^2$ verglichen. Da die gesamten Verluste der verwendeten Hochfrequenzkreise groß gegen N und N' sind, verhalten sich die erzeugten Spannungsänderungen δU und $\delta U'$ wie N und N', also:

$$\frac{\delta U}{\delta U'} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{2\pi Z\mu^2}{kT} \cdot \frac{H_0}{H_m} \cdot \frac{\omega L}{R}. \tag{8}$$

Die Gültigkeit dieser Formel sollte experimentell geprüft werden. Einschränkende Voraussetzungen sind:

1. homogenes Radiofrequenzfeld,
2. homogenes Magnetfeld,
3. thermisches Gleichgewicht.

Die erste Voraussetzung ist im Innern einer im Vergleich zum Durchmesser hinreichend langen Zylinderspule praktisch erfüllt. Um der zweiten Bedingung zu genügen, muß die Modulationsamplitude H_m groß gegen die Inhomogenitäten des Feldes H_0 gewählt werden. Thermisches Gleichgewicht wird auch bei größeren Leistungsaufnahmen aufrechterhalten, wenn man durch Zusatz paramagnetischer Ionen die Relaxationszeiten genügend klein macht[3]. Die dadurch bedingte zusätzliche Linienverbreiterung mindert die Gültigkeit von (8) nicht, solange sie ebenfalls klein ist gegen die Modulationsamplitude H_m.

Versuchsanordnung

Zur Erzeugung des Radiofrequenzfeldes wurde ein Quarzsender (5,8 MHz) verwendet.

Die Polschuhe des Magneten hatten 1,2 cm Abstand und quadratischen Querschnitt von 4 cm Seitenlänge. Das Magnetfeld von 1360 Gß

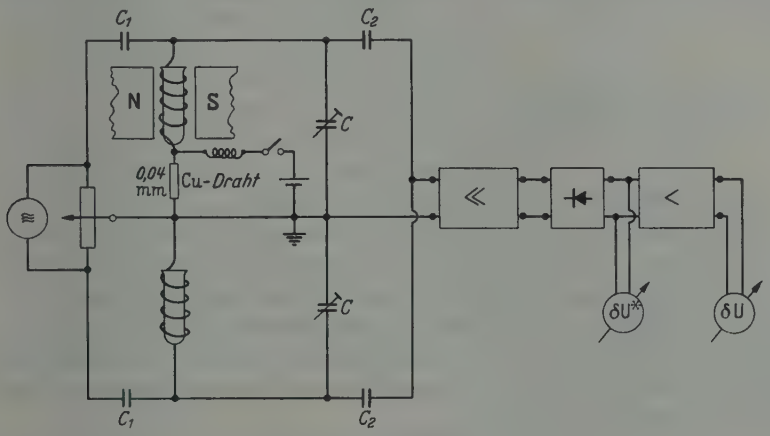


Fig. 1. Schaltbild der Meßapparatur

wurde mit 25 bzw. 50 Hz moduliert bei Amplituden bis zu 15 Gß. Die verwendete Hochfrequenzbrücke (Fig. 1) bestand aus zwei abgestimmten Resonanzkreisen, die über einen Ausgangstransformator und je einen sehr kleinen Koppelkondensator vom Hochfrequenzgenerator symmetrisch gespeist wurden. Der Amplitudenabgleich erfolgte durch die

[3] Bloembergen, N., E.M. Purcell u. R.V. Pound: Phys. Rev. **73**, 679 (1948).

Veränderung des Erdpunktes eines der Sekundärwicklung des Transformators parallel geschalteten Widerstandes, der hier wichtigere Phasenabgleich durch kleine Änderungen der Abstimmkondensatoren der Resonanzkreise. Über zwei weitere Koppelkondensatoren wurde die Brückenspannung einem Kathodenverstärker und von da dem Hochfrequenzhauptverstärker zugeführt. Nach erfolgter Gleichrichtung wurde das Signal in einem Niederfrequenzverstärker von 10 kHz Bandbreite weiter verstärkt, bis es in einem Wechselstromvoltmeter und gleichzeitig auf einem Oszillographen zur Anzeige gelangte. Außerdem wurde die gleichgerichtete Hochfrequenzspannung zur Kontrolle des Abgleichs von einem Gleichstrominstrument angezeigt. Die Zeitablenkung des Oszillographen wurde mit der halben Modulationsfrequenz synchronisiert, so daß jeweils vier Absorptionsmaxima auf dem Oszillographenschirm erschienen. Der Erregerstrom des Magneten wurde so geregelt, daß diese vier Maxima äquidistant waren, da dann H_0 den Resonanzwert hat (Fig. 2).

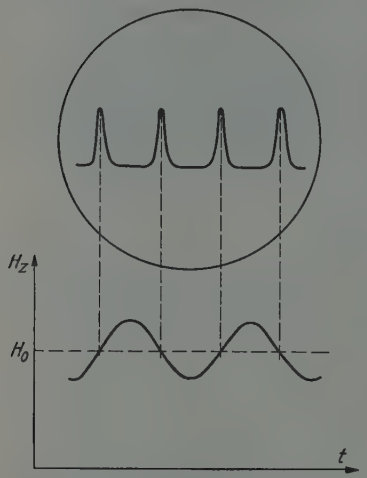


Fig. 2. Äquidistante Absorptionsmaxima auf dem Oszillographenschirm im Resonanzfalle $H_0 = \hbar\omega/2\mu$

Die die Protonen enthaltende Substanz — mit $FeCl_3$ versetztes Wasser — befand sich in einem dünnwandigen Glasröhrchen, auf das die Spule des Resonanzkreises gewickelt war. In Serie mit der Spule wurde ein zur Vermeidung des Skineffektes sehr dünn gewählter Kupferdraht von 3 cm Länge geschaltet, der über eine als Hochfrequenzsperre dienende Spule an eine Gleichstromquelle gelegt werden konnte. Die gesamte Anordnung befand sich zur besseren Abschirmung in einem Kästchen aus Kupferblech, das gerade in den Luftspalt des Magneten paßte. Der Widerstand des Kupferdrahtes wurde als Funktion des durch ihn fließenden Gleichstromes gemessen und der Selbstinduktionskoeffizient der Spule mit einer Meßbrücke ermittelt.

Meßverfahren und Meßergebnisse

Die Effektspannung δU wurde am Ausgang des Niederfrequenzverstärkers aus der Differenz der bei der Resonanz angezeigten Spannung und der auch ohne Resonanz vorhandenen Rauschspannung für verschiedene Generatorspannungen ermittelt. Fig. 3 zeigt die bei einer Versuchsreihe gewonnenen Werte. Bei höheren Generatorspannungen ist hier deutlich die Sättigung zu erkennen. In anderen Versuchsreihen

wurde die Modulationsamplitude variiert (Fig. 4). Außerdem wurde die Differenz δU^* der gleichgerichteten Hochfrequenzspannungen am Ausgang des Hochfrequenzverstärkers gemessen, die sich ergibt, wenn man den dünnen Kupferdraht von verschieden starken Gleichströmen durch-

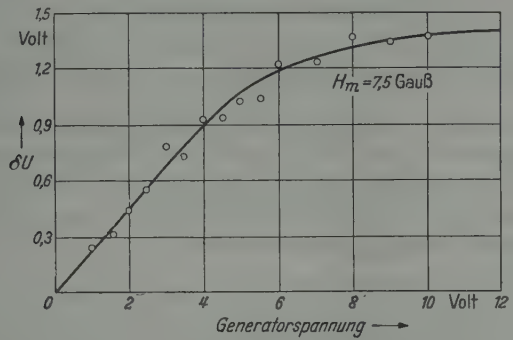


Fig. 3. Der Mittelwert der Absorption als Funktion der Radiofrequenzspannung

fließen läßt. Aus dieser Spannungsdifferenz erhält man durch Multiplikation mit dem Niederfrequenzverstärkungsfaktor die Eichspannung $\delta U'$. Diese Messungen wurden ebenfalls bei verschiedenen Generatorspannungen und bei verschiedenen Stromstärken im Kupferdraht

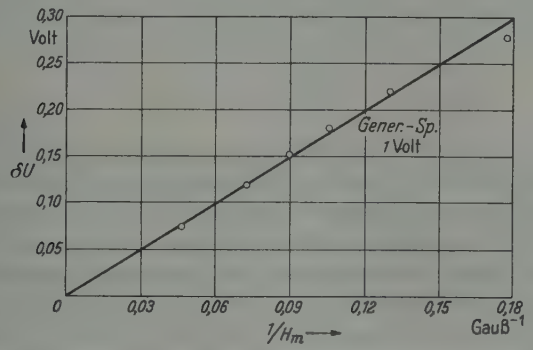


Fig. 4. Der Mittelwert der Absorption als Funktion der reziproken Modulationsamplitude des Magnetfeldes

durchgeführt, um die Extrapolation auf kleine, der Größe der Effektspannung entsprechende Eichspannungen möglich zu machen.

Das Verhältnis der Volumina v_1 und v_2 wurde aus dem Quadrat des Verhältnisses von Windungsdurchmesser der Spule und Innendurchmesser des Glasröhrchens zu $V_1/V_2 = 0{,}59$ berechnet. Der Meßwert des Selbstinduktionskoeffizienten war $L = 23{,}0\ \mu$H. Die Modulationsamplitude H_m wurde mit Hilfe einer Meßspule bestimmt. Der zusätzliche Verlustwiderstand R war als Funktion der Gleichstromstärke bekannt.

Für die übrigen in (8) auftretenden Größen wurden folgende Werte benutzt:

$$Z = 6{,}69 \cdot 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3},$$

$$\mu = 1{,}40 \cdot 10^{-23} \text{ elektromagnetische Einheiten},$$

$$H_0 = 1362\,\mathrm{G\ß}; \qquad \omega = 2\pi\nu = 3{,}64 \cdot 10^{7}\,\mathrm{sec}^{-1};$$

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{erg/Grad} \quad \text{und} \quad T = 298^\circ\,\mathrm{K}.$$

Zur Nachprüfung von (8) wurden die Effektspannungen auf eine Modulationsamplitude von 7,5 Gß und die Eichspannungen auf einen zusätzlichen Verlustwiderstand von 1 Ω bezogen. Als Mittelwert aus etwa 40 Messungen, bei denen die Generatorspannung genügend unter der Sättigungsspannung lag, ergab sich:
$\frac{\delta U}{\delta U'} = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$, während aus (8) berechnet wurde:
$\frac{\delta U}{\delta U'} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$. Eine Abschätzung der systematischen Fehler ergab eine Fehlergrenze von $\pm 10\%$. Der statistische Fehler lag bei 2%. Da die Abweichung vom theoretischen Wert nur 4% beträgt, ist das experimentelle Ergebnis mit dem theoretischen Wert verträglich.

Schlußbetrachtung

Die Gl. (8) kann für Kerne beliebigen Spins I und magnetischen Moments μ wie folgt verallgemeinert werden:

$$\frac{\delta U}{\delta U'} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{2\pi Z \mu^2}{kT} \cdot \frac{(I+1)}{3I} \cdot \frac{H_0}{H_m} \cdot \frac{\omega L}{R}. \tag{8a}$$

Damit ergeben sich zwei Anwendungsmöglichkeiten der hier beschriebenen Methode: Bei bekannten Teilchenzahlen kann man aus Intensität und Frequenz bzw. Feldstärke Kernspin und Kernmoment in einem einzigen Versuch bestimmen. Werden dagegen Kernspins und Kernmomente als bekannt vorausgesetzt, läßt sich aus Resonanzfrequenzen und Intensitäten dieser Resonanzen die chemische Zusammensetzung ermitteln.

Wir danken Herrn Professor LOCHTE-HOLTGREVEN, daß er uns die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 323—349 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen

Berechnung der Energie des Exzitonen-Grundzustandes im polaren Kristall nach einem neuen Variationsverfahren von Feynman. I

Von

Hermann Haken

(Eingegangen am 9. November 1956)

Mit der wohl einfachsten „Probe-Schrödinger-Gleichung", die sich im Rahmen des Feynmanschen Variationsverfahrens bietet, wird die Energie des Exzitonen-Grundzustandes im polaren, schwingungsfähigen Kristall berechnet. Dabei ergeben sich als Spezialfälle die Ergebnisse der gewöhnlichen Störungsrechnung und eines Verfahrens von H. J. G. Meyer sowie bei kleinen Radien eine Verbesserung früherer Resultate des Verfassers und, zumindest teilweise, auch der von Dykman und Pekar. Für die Rechnung erweist es sich als bequem, das Feynmansche Variationsprinzip nicht in der ursprünglichen Formulierung mit Hilfe von Feynmans Wegintegralen zu benutzen, sondern eine Übersetzung in die geläufige Ausdrucksweise der Quantentheorie zu verwenden. Die bereits von Feynman aufgeworfene Frage, wie diese Übersetzung zu erfolgen hat, wird im Anhang behandelt. Hier wird auch eine Erweiterung des Verfahrens auf Temperaturen $T > 0°$ K angegeben.

Einleitung

Der Begriff des Exzitons wurde schon vor über 20 Jahren von Frenkel[1] in die Festkörperphysik eingeführt. Nach dieser Vorstellung breitet sich in einem Nichtmetall der Anregungszustand eines Gitteratoms, bei dem also ein Elektron aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben ist, in Form einer Welle durch das Gitter aus, wobei ein Energietransport ohne gleichzeitigen Ladungstransport zustande kommt. Während Frenkel wie auch Peierls[2] das Exziton als Vielelektronenproblem (nach der Heitler-London-Methode) behandelten und auch die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen betrachteten, beschränkten sich die nachfolgenden Autoren, um eingehendere qualitative wie auch quantitative Aussagen zu gewinnen, zunächst auf die Untersuchung des Exzitons im starren Gitter. Slater und Shockley[3] und später Heller und Marcus[4] studierten die nicht-

[1] Frenkel, J.: Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
[2] Peierls, R.: Ann. Physik **13**, 905 (1932).
[3] Slater, J. C., u. W. Shockley: Phys. Rev. **50**, 705 (1936).
[4] Heller, W. R., u. A. Marcus: Phys. Rev. **84**, 809 (1951).

lokalisierten* Exzitonenzustände im Rahmen der Vielelektronentheorie. WANNIER[5] gelang es, den Exzitonenbegriff in die übliche Bandvorstellung einzubauen, wobei er auch die Methode der scheinbaren Masse entwickelte. In dieser Näherung besteht das Exziton aus einem Elektron mit der scheinbaren Masse m_1, das auf einer wasserstoffähnlichen Bahn ein Defektelektron mit der scheinbaren Masse m_2 umkreist. Eine Präzisierung für das hierbei zu verwendende Wechselwirkungspotential gibt die Vorschrift von MOTT[6], nach der im COULOMB-Potential als effektive Dielektrizitätskonstante diejenige bei hohen Frequenzen zu verwenden ist: $V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r}$. Diesem Ansatz liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Teilchen des Exzitons sich so schnell gegenüber den Ionenschwingungen bewegen, daß keine Ionenverschiebung zustande kommt.

In letzter Zeit wurde auf Verfeinerungen** dieses WANNIER-MOTTschen Modells hingewiesen. SCHOTTKY[7] hat hervorgehoben, daß man die Polarisationswirkung, die Elektron und Defektelektron auf die übrigen Valenzelektronen ausüben, genauer erfassen sollte und dafür bestimmte Determinantenansätze vorgeschlagen. Wie entsprechende Rechnungen des Verfassers[8] zeigten, kann sich innerhalb des Gebietes einiger Gitterabstände die Polarisation der Elektronenhüllen nicht voll ausbilden, so daß hier das MOTTsche Gesetz abzuändern wäre.

Weitere Abänderungen dieses Wechselwirkungsgesetzes ergeben sich, wenn man die Wechselwirkung des Exzitons mit den Ionenschwingungen explizit in die Rechnungen einführt. In dieser, sich erst in neuester Zeit entwickelnden Gruppe von Arbeiten wird das Exziton ausschließlich

---

* Neben dieser Art von „nichtlokalisierten" Exzitonen wurden besonders im Zusammenhang mit der Deutung der Grundgitterabsorption der Alkalihalogenide auch „lokalisierte" Exzitonen untersucht und zwar zuerst halbklassisch von K.L. WOLFF und K.F. HERZFELD (Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 632, Berlin: Springer 1928, M. BORN [Z. Physik **79**, 62 (1932)], W. KLEMM [Z. Physik **82**, 529 (1933)], A. v. HIPPEL [Z. Physik **101**, 680 (1936)], T. NEUGEBAUER [Z. Physik **104**, 207 (1937)] und später quantentheoretisch von J. FRENKEL [Phys. Z. Sowjet. **9**, 158 (1936)], D.L. DEXTER [Phys. Rev. **83**, 435 (1951)] und neuerdings von T. MUTO und H. OKUNO [J. Phys. Soc. Japan **11**, Nr. 6, 633 (1956)]. Im folgenden beschränken wir uns auf „nichtlokalisierte" Exzitonen, besonders deshalb, weil es wegen der Translationssymmetrie des Kristalls *in Strenge* keine lokalisierte Exzitonen gibt. [Vgl. hierzu: HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 253 (1955).]

** Die mit der Wahl von ε_∞ verbundene Problematik wurde unter anderem bereits von MOTT und GURNEY, l. c.[6], sowie von F. SEITZ (Modern Theory of Solids, New York: McGraw-Hill Book Company 1940) diskutiert.

[5] WANNIER, G.H.: Phys. Rev. **52**, 191 (1937).

[6] Vgl. hierzu MOTT, N.F., u. R. GURNEY: Electronic Processes in Ionic Crystals. London: Oxford University Press 1948.

[7] Unveröffentlichtes Manuskript.

[8] Vortrag auf dem Internationalen Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch, August 1956.

in der WANNIERschen Näherung als Zweiteilchenproblem beschrieben. Die stationären Exzitonenzustände, die sich im polaren schwingenden Kristall ausbilden, wurden von DYKMAN und PEKAR[9] sowie von MEYER[10] behandelt, wobei wohl ein kleiner Exzitonenradius vorauszusetzen ist, während in den Untersuchungen des Verfassers[11] das Schwergewicht auf großen Abständen lag. Wie diese Arbeiten zeigen, ergibt sich bei großen Exzitonenradien das aus der Elektrostatik bekannte Gesetz $-e^2/\varepsilon r$ (ε: statische Dielektrizitätskonstante), während bei kleinen Radien ganz grob gesprochen das MOTTsche Gesetz gültig ist.

Die infolge von Zusammenstößen mit angeregten Gitterschwingungen hervorgerufene freie Weglänge des Exzitons wurde von LEURGANS und BARDEEN[12] unter Verwendung der BARDEEN-SHOCKLEYschen Methode des Deformationspotentials, von ANSELM und FIRSOV[13] bei nichtpolaren Kristallen unter Benutzung der Störungstheorie und schließlich vom Verfasser[14] nach der Streutheorie von LOW und PINES[15] berechnet.

Neben diesen Arbeiten, die im wesentlichen die Bestimmung der Wellenfunktion im Auge haben, wurden auch die optischen Übergänge des Exzitons untersucht. MEYER[16] gelangte hier zu allgemeinen Ausdrücken für die Übergangswahrscheinlichkeit, während SCHOTTKY[17] und der Verfasser die schon von FRENKEL[18] und PEIERLS[19] angegebene k-Auswahlregel unter sehr allgemeinen Voraussetzungen bewiesen. Schließlich klassifizierte OVERHAUSER[20] in einer bemerkenswerten Arbeit die in Gittern des Typus NaCl und CsCl (vermutlich) vorkommenden Exzitonenzustände gruppentheoretisch und gelangte auf diese Weise zu neuen Auswahlregeln.

Die vorliegende Arbeit soll nun nochmals der Untersuchung der Wechselwirkung des Exzitons mit den Gitterschwingungen und zwar der Berechnung der Energie des Grundzustandes gewidmet sein.

[9] DYKMAN, I.M., u. S. J. PEKAR: Dokl. Akad. Nauk USSR. **83**, 825 (1952).
[10] MEYER, H. J.G.: Physica, Haag **22**, 109 (1956).
[11] HAKEN, H.: Nuovo Cim. **10** (3), 1230 (1956). — Z. Physik **146**, 527 (1956).
[12] LEURGANS, P., u. J. BARDEEN: Phys. Rev. **87**, 200 (1952). (Kurze Vortragszusammenfassung.)
[13] ANSELM, A.I., u. JU.A. FIRSOV: J. exp. theoret. Phys. USSR. **28**, 151 (1955). englische Übersetzung in Soviet Phys. **1**, 139 (1955).
[14] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **11a**, 875 (1956).
[15] LOW, F.E.: Phys. Rev. **97**, 1392 (1955). — LOW, F.E., u. D. PINES: Phys. Rev. **98**, 414 (1955).
[16] Siehe Fußnote [10] auf S. 325.
[17] HAKEN, H., u. W. SCHOTTKY: Z. Physik **144**, 91 (1956), (CZERNY-HUND-Festheft).
[18] Siehe Fußnote 1 auf S. 323.
[19] Siehe Fußnote 2 auf S. 323.
[20] OVERHAUSER, A.W.: Phys. Rev. **101**, 1702 (1956).

Es mag vielleicht noch darauf hingewiesen werden, daß dieses Problem der Wechselwirkung zweier Teilchen mit dem quantisierten Feld der Polarisationsschwingungen auch für die Quantenfeldtheorie ein Interesse als einfaches Modell besitzt, an dem neue mathematische Methoden erprobt werden können; ein Gesichtspunkt, der im Falle des Polarons (ein Elektron in Wechselwirkung mit Gitterschwingungen) schon mehrmals[21] ausgesprochen worden ist.

1. Die Wechselwirkung des Exzitons mit den Gitterschwingungen

Alle Arbeiten, die die Wechselwirkung des Exzitons, also von *zwei Teilchen*, mit den Polarisationsschwingungen behandeln, greifen natürlich in irgendeiner Form auf die Ergebnisse zurück, die man bisher bei der Untersuchung der Wechselwirkung *eines Teilchens* (Elektrons) mit den Polarisationsschwingungen (Polaronentheorie) erzielt hat. Hier war jedoch bis vor kurzem nur der Bereich schwacher bis mittlerer Kopplung sowie der starker Kopplung befriedigend behandelt worden, während ein den ganzen Bereich der Kopplungskonstante erfassender Lösungsansatz fehlte.

Dementsprechend benutzen DYKMA und PEKAR[22] in Weiterführung des für starke Kopplung entwickelten PEKARschen Polaronenansatzes eine Wellenfunktion der Form: Funktion von Elektron und Defektelektron mal Funktion der Gitterschwingungen. MEYER[23] hingegen separiert die innere, wasserstoffähnliche Bewegung des Exzitons ab und untersucht die verbleibende Wechselwirkung des Exzitonenschwerpunkts mit den Gitterschwingungen, wobei er den für schwache bis mittlere Kopplung entwickelten Ansatz von GURARI[24] verwendet.

Ebenso benutzen wir in der einen Arbeit[25a] einen Lösungsansatz, der als direkte Verallgemeinerung der Polaronenansätze für schwache bis mittlere Kopplung angesehen werden kann. In einer weiteren Arbeit[25b], in der wir eine effektive Bewegungsgleichung für die beiden Teilchen des Exzitons herleiten, machen wir zwar zunächst keinen expliziten Gebrauch von den Lösungen der Polaronentheorie, sind jedoch dann bei der expliziten Berechnung des Wechselwirkungspotentials auf die Näherungen schwacher bis mittlerer Kopplung bzw. starker Kopplung angewiesen.

Auf dem Gebiet des Polarons ist es nun im vorigen Jahr (neben erfolgreichen Arbeiten von HÖHLER[26]) FEYNMAN[27] gelungen, die Energie und die scheinbare Masse des Polaronengrundzustandes für alle Kopplungsstärken mit einem bestechend einfachen Variationsverfahren zu berechnen, wobei er ein neuartiges Variationsverfahren benutzte. Es ist daher außerordentlich verlockend, dieses neue Verfahren auch auf

---

[21] Siehe z.B. FRÖHLICH, H.: Adv. Physics **3**, 325 (1954).

[22] Siehe Fußnote 9 auf S. 325.

[23] Siehe Fußnote 10 auf S. 325.

[24] GURARI, M.: Phil. Mag. **44**, 329 (1953).

[25a] HAKEN, H.: Z. Physik **146**, 527 (1956).

[25b] HAKEN, H.: Nuovo Cim. **10** (3), 1230 (1956).

[26] HÖHLER, G.: Z. Naturforsch. **9a**, 801 (1954). — Z. Physik **130**, 192 (1955). — Nuovo Cim. **10** (2), 691 (1955). — Z. Physik **146**, 372; 571 (1956).

[27] FEYNMAN, R.P.: Phys. Rev. **97**, 660 (1955).

die Berechnung der Energie des Exzitonengrundzustandes anzuwenden. Darüber hinaus erweist es sich, wie wir im Anhang zeigen, sogar als möglich, auch die Zustandssumme für $T > 0°$ K (genähert) zu berechnen.

Allerdings erweist es sich als vorteilhaft, dieses Verfahren nicht in seiner ursprünglichen Formulierung mit Hilfe FEYNMANscher Wegintegrale[28] zu verwenden, sondern eine Übersetzung in die Sprache der gewöhnlichen Quantentheorie zu benutzen. Um die wesentlichen Züge der mathematischen Methodik, die nun an die Stelle der FEYNMANschen Auswertung tritt, möglichst klar hervortreten zu lassen, behandeln wir in der vorliegenden Arbeit für $T = 0°$ K ausführlich den praktisch einfachsten, sich im Rahmen des FEYNMANschen Verfahrens bietenden Variationsansatz, der aber immerhin bei kleinen Radien schon zu teilweise wesentlichen Verbesserungen der bisherigen Arbeiten führt.

2. Die SCHRÖDINGER-Gleichung

Die SCHRÖDINGER-Gleichung des Exzitons setzen wir in der geläufigen Form

$$(H_0 + H_{\text{Osz}} + H_w)\,\psi = E\psi \quad \text{bzw.} \quad = i\hbar\dot{\psi} \tag{2.1}$$

an. Darin soll H_0 das Verhalten des Exzitons im ruhenden Gitter beschreiben. In der WANNIERschen Zweiteilchennäherung und unter Benutzung der Methode der effektiven Masse ist H_0 durch

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2M}\,\Delta_{\mathfrak{R}} - \frac{\hbar^2}{2M'}\,\Delta_{\mathfrak{y}} + W_0(\mathfrak{y}) \tag{2.2}$$

gegeben, wobei $\mathfrak{R}$ die Schwerpunktskoordinate und $\mathfrak{y}$ die Relativkoordinate sind. M ist die gesamte scheinbare Masse, M' die reduzierte scheinbare Masse. $W_0(\mathfrak{y})$ beschreibt die Wechselwirkung von Elektron und Defektelektron im ruhenden Gitter, die wir modellmäßig in der Form $-g/Y$ ansetzen. Die Energie der Gitterwellen wird durch $H_{\text{Osz}} = \sum \hbar\omega_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^{+} b_{\mathfrak{w}}$ beschrieben, wobei wir hier genau wie in der Theorie des Polarons nur an die Erfassung der longitudinalen optischen Schwingungen denken. Bei unseren folgenden Ausführungen werden wir deshalb die Frequenzen $\omega_{\mathfrak{w}}$ in guter Näherung unabhängig von dem Wellenvektor $\mathfrak{w}$ wählen können. Schließlich soll H_w die Wechselwirkung der beiden Teilchen des Exzitons mit den Gitterschwingungen erfassen. Wir verwenden H_w in der Form

$$H_w = \sum (H_{\mathfrak{w}}\, b_{\mathfrak{w}} + H_{\mathfrak{w}}^{*}\, b_{\mathfrak{w}}^{+}), \tag{2.3}$$

wobei $H_{\mathfrak{w}}$ durch

$$H_{\mathfrak{w}} = e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}\, V_{\mathfrak{w}}(\mathfrak{y}) = e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}}\,\gamma_{\mathfrak{w}}\,(e^{i\mathfrak{w}\mu_2\mathfrak{R}} - e^{-i\mathfrak{w}\mu_1\mathfrak{R}}) \tag{2.4}$$

[28] FEYNMAN, R.P.: Rev. Mod. Phys. **20**, 367 (1948).

definiert ist. Die Konstanten haben darin die folgende Bedeutung:

$$\gamma_w = -i\,(2\pi(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon)\,e^2\,\hbar\omega/V)^{\frac{1}{2}}\,(1/w); \quad \mu_i = m_i/M \tag{2.5}$$

(V Volumen des Grundgebietes, $\varepsilon_\infty^{\frac{1}{2}}$ Brechungsindex, ε statische Dielektrizitätskonstante, m_i scheinbare Masse von Elektron bzw. Defektelektron).

3. Der Variationsansatz

Da wir im Anhang das FEYNMANsche Variationsprinzip[29] in seiner ursprünglichen Fassung wie auch in der „Übersetzung" anführen, heben wir hier nur einen charakteristischen Unterschied dieses neuen Verfahrens gegenüber dem bisherigen Variationsverfahren hervor: Während man bei dem geläufigen Variationsverfahren *Probefunktionen*, die noch mit frei wählbaren *Variationsparametern* ausgestattet sind, in das betreffende Funktional (z.B. hier: $\int \psi^* H \psi \, d\tau$) einsetzt, und das Extremum durch Variation der Parameter aufsucht, hat man jetzt — wenigstens nach der Übersetzung — eine *Probe*-SCHRÖDINGER-*Gleichung* (bzw. deren gesamte Eigenfunktionen und Eigenwerte) in ein ganz bestimmtes Funktional, das wir gleich explizit angeben werden, einzusetzen. Diese *Probe*-SCHRÖDINGER-*Gleichung* ist mit geeigneten Variationsparametern auszustatten und nun ist wieder das Minimum des Funktionals aufzusuchen.

In die Formulierung dieses neuen Variationsverfahrens geht ganz wesentlich ein, daß man in der von FEYNMAN schon früher angegebenen Weise aus der Wellenfunktion* des exakten Problems die Koordinaten der Gitteroszillatoren eliminieren kann. Da sich die neue „verkürzte" Wellenfunktion dann nur noch auf die beiden Koordinaten des Exzitons bezieht, braucht auch die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung nur noch von diesen beiden Koordinaten abzuhängen**.

Um einen geeigneten Ansatz für die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung zu finden, müssen wir natürlich schon eine bestimmte Vorstellung haben, welche Bewegung die beiden Teilchen des Exzitons etwa ausführen werden. Wie aus der Quantenfeldtheorie bekannt ist, wird auf dem Wege über die Wechselwirkung der beiden Teilchen mit dem Feld eine direkte Wechselwirkung zwischen den Teilchen selbst geschaffen. Wir werden vermuten, daß diese direkte Wechselwirkung im Falle des Exzitons näherungsweise nur vom gegenseitigen Abstand der Teilchen abhängt,

* Genauer: der GREENschen Funktion.

** Daneben können wir wie schon FEYNMAN noch allgemeiner den Fall betrachten, daß die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung noch „Hilfsteilchen" enthält, worauf wir im Hauptteil der vorliegenden Arbeit noch nicht, wohl aber im Anhang eingehen.

[29] Siehe Fußnote 27 auf S. 326.

so daß wir die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung in der folgenden Gestalt ansetzen*:

$$H_1 \varphi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathfrak{R}} - \frac{\hbar^2}{2M'} \Delta_{\mathfrak{Y}} + W_{\text{eff.}}(\mathfrak{Y}) \right\} \varphi = E_j \varphi. \tag{3.1}$$

Nach den im Anhang hergeleiteten Regeln, die aus der Übersetzung der FEYNMANschen Rechnung in die gewöhnliche Quantenmechanik gewonnen wurden, wird die wahre Energie durch den folgenden Ausdruck und zwar *stets von oben her* approximiert:

$$E \leq \tilde{E} = \langle \varphi_1^* H_0 \varphi_1 \rangle - \sum_{\mathfrak{w}} \sum_{j \geq 1} \frac{|\langle \varphi_1^* H_{\mathfrak{w}}^* \varphi_j \rangle|^2}{\hbar \omega_{\mathfrak{w}} + E_j - E_1}. \tag{3.2}$$

Darin sind die Funktionen φ_n die Eigenfunktionen zu H_1, während die E_j die zugehörigen Eigenwerte sind.

Wenn wir als effektive Wechselwirkung $W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y})$ den gleichen Ausdruck wie in der ursprünglichen SCHRÖDINGER-Gleichung wählen, so stellt der Ausdruck (3.2) nichts weiter als den Energieausdruck dar, der sich bei der üblichen Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt, wobei $H_0 + H_{\text{Osz}}$ als ungestörter HAMILTON-Operator und H_w als Störoperator fungieren. Es ergibt sich also hier, wie schon FEYNMAN im Falle des Polarons hervorhob, die wichtige Aussage, daß die Störungsrechnung zweiter Ordnung die wahre Energie von oben her approximiert. Im weiteren Verlaufe der vorliegenden Arbeit kommt es uns darauf an, unter Benutzung einfacher Ansätze für $W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y})$ den Ausdruck (3.2) explizit zu berechnen und durch Variation des noch freien Parameters in W_{eff} zum Minimum zu machen.

Wir behandeln für W_{eff} zwei Beispiele:

1. COULOMB-Potential: $W_{\text{eff}} = -d/Y$ (3.3)
2. Oszillatorpotential: $W_{\text{eff}} = d\,Y^2$. (3.4)

4. Berechnung des Energiewertes (3.2) bei Verwendung eines COULOMB-Potentials in der Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung

Da in der Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung die Schwerpunktskoordinate von der Relativkoordinate absepariert ist, können wir die Lösung unmittelbar in der Form

$$\varphi_j = e^{i \mathfrak{K} \mathfrak{R}} \chi_n(\mathfrak{Y}) \qquad \text{(Normierung im Einheitsvolumen)} \tag{4.1}$$

niederschreiben, wobei die χ_n die Eigenfunktionen des Wasserstoffs aus dem diskreten bzw. kontinuierlichen Spektrum sind, und n die Gesamtheit

* Man könnte auch daran denken, eine Veränderung der scheinbaren Massen der beiden Teilchen infolge ihrer Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen zu berücksichtigen, doch wollen wir uns in der vorliegenden Arbeit mit dem Ansatz (3.1) begnügen.

der Quantenzahlen charakterisiert. Die zugehörigen Energiewerte sind durch

$$E_j = \hbar^2 \mathfrak{R}^2/2M + E_n, \tag{4.2}$$

wobei E_n die Wasserstoff-Energiewerte (mit noch freiem Radius) bedeuten sollen, gegeben.

Die Matrixelemente $\langle \varphi_j^* H_{\mathfrak{w}} \varphi_1 \rangle$ berechnen sich zu:

$$\langle e^{-i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} 1 \rangle \langle \chi_n^* V_{\mathfrak{w}} (\mathfrak{Y}) \chi_1 \rangle = \delta_{\mathfrak{R},\mathfrak{w}} \langle \chi_n^* V_{\mathfrak{w}} (\mathfrak{Y}) \chi_1 \rangle . \tag{4.3}$$

Wegen dieser Auswahlregel (4.3) und der Energieformel (4.2) nimmt der Energieausdruck (3.2) die folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} \langle \chi_1^* H_0 \chi_1 \rangle - \sum_{\mathfrak{w}} \frac{|\langle \chi_1^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle|^2}{\hbar\omega_{\mathfrak{w}} + \hbar^2 w^2/2M} - \\ - \sum_{\mathfrak{w}} \sum_{n>1} \frac{|\langle \chi_n^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle|^2}{\hbar\omega_{\mathfrak{w}} + \hbar^2 w^2/2M + E_n - E_1} . \end{aligned}\right\} \tag{4.4}$$

Aus der Summe über die Zwischenzustände haben wir das Glied mit $n=1$ herausgenommen und gesondert hingeschrieben, um den Zusammenhang mit einem Ergebnis von MEYER[30] deutlich werden zu lassen.

Der von MEYER für die Berechnung des Exzitonengrundzustandes vorgeschlagene Ansatz hat im wesentlichen die Gestalt

$$\psi = \chi_1(\mathfrak{Y}) \tilde{N} \prod_{\mathfrak{w}} (1 - f_{\mathfrak{w}} b_{\mathfrak{w}}^+) \Phi_0 \quad \text{mit} \quad \chi_1 = (\beta^3/\pi)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta Y}, \tag{4.5}$$

wobei β und die „Oszillatorverschiebungen" $f_{\mathfrak{w}}$ als Variationsparameter angesehen werden ($\tilde{N}$ Normierungsfaktor, Φ_0 Grundzustand der Gitteroszillatoren). Mit dem Ansatz (4.5) ist nun das Minimum des Energie-Erwartungswerts $\overline{H} = \langle \psi^* H \psi \rangle$ aufzusuchen. Aus den sich durch Variation nach den $f_{\mathfrak{w}}^*$ ergebenden Gleichungen $\partial \overline{H}/\partial f_{\mathfrak{w}}^* = 0$ können die $f_{\mathfrak{w}}$ ohne weiteres bestimmt und damit diese Oszillatorverschiebungen aus dem Energie-Erwartungswert eliminiert werden.

Wie sich bei der Durchführung der Rechnung mit dem Ansatz von MEYER zeigt, ist der Energie-Erwartungswert durch

$$\langle \chi_1^* H_0 \chi_1 \rangle - \sum_{\mathfrak{w}} \frac{|\langle \chi_1^* H_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle|^2}{\hbar\omega_{\mathfrak{w}} + \hbar^2 w^2/2M}, \tag{4.6}$$

also gerade durch die beiden ersten Glieder in (4.4) gegeben. Da die in (4.4) verbleibende Summe nur negative Glieder enthält, gibt sie nach dem Variationsprinzip eine Verbesserung. Da bei gleichen scheinbaren Massen von Elektron und Defektelektron die Matrixelemente aus Symmetriegründen verschwinden, wird dann dieser Zusatzterm entscheidend. Wir werden sehen, daß er von der gleichen Größenordnung ist wie die erste

[30] MEYER, H. J. G.: Physica, Haag **22**, 109 (1956).

in (4.4) auftretende Summe, wenn die scheinbaren Massen voneinander verschieden sind.

Nach diesen Vorbemerkungen wenden wir uns nun der Berechnung der einzelnen in (4.4) auftretenden Ausdrücke zu:

a) Exakte Berechnung von $-\sum_{\mathfrak{w}} \frac{|\langle \chi_1^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle|^2}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M}$. (4.7)

Mit der Eigenfunktion des Wasserstoffgrundzustandes

$$\chi_1 = (\beta^3/\pi)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta Y} \tag{4.8}$$

ergeben sich die Matrixelemente $\langle \chi_1^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle$ zu:

$$\gamma_{\mathfrak{w}} \{(1 + (\mu_1 w/2\beta)^2)^{-2} - (1 + (\mu_2 w/2\beta)^2)^{-2}\}. \tag{4.9}$$

Die Summation über $\mathfrak{w}$ in (4.7) wird in eine Integration verwandelt, die geschlossen ausführbar ist und als Endergebnis ergibt:

$$(4.7) = -\tfrac{1}{2}(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon)\, e^2 u^2 \{F(a,a,u) + F(b,b,u) - 2F(a,b,u)\}, \tag{4.10}$$

wobei $a = 2\beta/\mu_1$, $b = 2\beta/\mu_2$, $u = (2M\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}$ bedeuten und $F(a,b,u)$ gegeben ist durch

$$\left.\begin{aligned} F(a,b,u) = {} & \{2a^3 b^3 u (a+b)^3 (a+u)^2 (b+u)^2\}^{-1} \times \\ & \times \{2ab(a+b)^3 + u(a^4 + 7a^3 b + 13 a^2 b^2 + 7ab^3 + b^4) + 2u^2 \times \\ & \times (a+b)(a^2 + b^2 + 3ab) + u^3 (a^2 + b^2 + 3ab)\}. \end{aligned}\right\} \tag{4.11}$$

Für kleine Radien $1/\beta < u^{-1}$ (genauer für $2\beta/\mu_i > u$) läßt sich (4.10) erheblich vereinfachen:

$$(4.7) \approx -\tfrac{1}{2}(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon)\, e^2 (2M\omega/\hbar)(1/2\beta)(\tfrac{13}{16} - 3\mu_1\mu_2 - \mu_1^2\mu_2^2). \tag{4.12}$$

b) Genäherte Berechnung von

$$-\sum_{\mathfrak{w}} \sum_{n>1} \frac{|\langle \chi_n^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle|^2}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + E_n - E_1} \tag{4.13}$$

*für kleine Radien**

Die Aufsummation der Reihe über die Zwischenzustände bereitet ziemliche Schwierigkeiten, insbesondere weil der Energie-Nenner von n abhängt. Deshalb liegt der Versuch nahe, diese Abhängigkeit zu vernachlässigen. Um die Gültigkeit des Variationsprinzips zu wahren, demzufolge die wahre Energie von oben her approximiert wird, ändern wir den Nenner so ab, daß die Energieabsenkung verkleinert wird. Da sämtliche Glieder in (4.13) negativ sind, müssen wir den Nenner ver-

* Wenn der Bahnradius des Exzitons klein ist, dürfen wir uns in der Summe (4.13) auf den diskreten Teil des Spektrums beschränken, da der kontinuierliche Teil einen verschwindend kleinen Beitrag liefert.

größern, haben also

$$\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + |E_1| - |E_n|$$

durch

$$\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + |E_1|$$

zu ersetzen. Es ist nun für die Rechnung bequem, zu der sich so ergebenden Summe

$$-\sum_{\mathfrak{w}} \sum_{n>1} \frac{|\langle \chi_n^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle|^2}{\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + |E_1|} \tag{4.14}$$

den Summanden über den Zwischenzustand $n = 1$ hinzuzunehmen und dann wieder abzuziehen:

$$-\sum_{\mathfrak{w}} \sum_{n>1} \cdots = -\sum_{\mathfrak{w}} \sum_{n \geq 1} \cdots + \sum_{\mathfrak{w}\,(n=1)} \cdots \equiv \quad (4.15\,\mathrm{a}) + (4.15\,\mathrm{b})$$

Wir behandeln zunächst die erste Summe

$$-\sum_{\mathfrak{w}} (\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + |E_1|)^{-1} \sum_{n} \langle \chi_1^* V_{\mathfrak{w}}^* \chi_n \rangle_{\mathfrak{y}'} \langle \chi_n^* V_{\mathfrak{w}} \chi_1 \rangle_{\mathfrak{y}}. \tag{4.16}$$ *

Die Summation über die Zwischenzustände n ist sofort ausführbar und liefert die Funktion $\delta(\mathfrak{y} - \mathfrak{y}')$, so daß wir für die gesamte Summe (4.16)

$$-\sum_{\mathfrak{w}} \frac{\langle \chi_1^* | V_{\mathfrak{w}}^2 | \chi_1 \rangle}{\hbar^2 w^2/2M + \hbar\omega + |E_1|} \quad \text{mit} \quad V_{\mathfrak{w}} = \gamma_{\mathfrak{w}} (e^{i\mathfrak{w}\mu_2 Y} - e^{-i\mathfrak{w}\mu_1 Y}) \tag{4.17}$$

erhalten. Die Summation (bzw. Integration) über $\mathfrak{w}$ ergibt

$$\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} \frac{1}{v} \left\langle \chi_1^* \left(\frac{1}{v} \left(\frac{1}{Y} - \frac{e^{-vY}}{Y} \right) - 1 \right) \chi_1 \right\rangle, \tag{4.18}$$

worin v durch $\left((2M/\hbar^2)(\hbar\omega + |E_1|)\right)^{\frac{1}{2}}$ und E_1 durch $-\hbar^2\beta^2/2M'$ gegeben sind,und, wenn wir noch die Integration über die Relativkoordinate ausführen, erhalten wir

$$(4.15\,\mathrm{a}) = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} \frac{1}{v} \left\{ \frac{\beta}{v} \left(1 - \frac{4\beta^2}{(2\beta + v)^2} \right) - 1 \right\}. \tag{4.19}$$

Da wir [vgl. (4.12)] einen kleinen Bahnradius voraussetzten, können wir diese Bedingung nochmals verwenden und bekommen also für

$$\beta > 2M'\omega/\hbar$$

$$(4.15\,\mathrm{a}) \approx -\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right) \frac{1}{\beta} \frac{3 + 2\gamma}{4(1+\gamma)^2} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{2} (\mu_1 \mu_2)^{-\frac{1}{2}}. \tag{4.20}$$

Die zweite Summe (4.15b) über $\mathfrak{w}$ liefert

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} \{F(a, a, v) + F(b, b, v) - 2F(a, b, v)\}, \tag{4.21}$$

* Siehe Fußnote * auf S. 331.

wobei die Ausdrücke $F(a, b, v)$ schon in (4.11) definiert wurden und $a = 2\beta/\mu_1$, $b = 2\beta/\mu_2$ sind. Allerdings ist hier statt $u = (2M\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}$ nun $v = \left((2M/\hbar^2)(\hbar\omega + |E_1|)\right)^{\frac{1}{2}}$ zu verwenden. Leider ergeben sich beim Einsetzen der Ausdrücke für a und b keine wesentlichen Vereinfachungen. Wir führen deshalb nur die Vereinfachungen an, die sich bei einem kleinen Exzitonenradius $(\beta > (2M'\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}})$ und bei gleicher scheinbarer Masse von Elektron und Defektelektron sowie bei sehr verschiedenen Massen ergeben. Während im ersten Falle die Summe identisch verschwindet, erhalten wir für $\mu_1 \gg \mu_2$ (d.h. $\mu_1 \to 1$, $\mu_2 \to 0$)

$$(4.15\text{b}) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right) \frac{1}{2\beta\gamma}; \quad \gamma = \frac{1}{2}(\mu_1\mu_2)^{-\frac{1}{2}}. \tag{4.22}$$

Um einen Einblick in den Fehler zu erhalten, den wir durch Vergrößerung der in (4.13) auftretenden Nenner gemacht haben, schätzen wir die Energieabsenkung (4.13) nach oben hin ab. Wir verkleinern hierzu die Energienenner, indem wir

$$\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + |E_1| - |E_n| \qquad (n \geq 2)$$

durch $\hbar\omega + \hbar^2 w^2/2M + |E_1| - |E_2|$ ersetzen.

Da die Wasserstoffenergiewerte durch $(1/n^2)(\hbar^2\beta^2/2M')$ gegeben sind, haben wir also allgemein in (4.14) statt $|E_1| = \hbar^2\beta^2/2M'$ nun (3/4) $(\hbar^2\beta^2/2M')$ zu schreiben. Wir erhalten dann als Abschätzung für (4.13) die gleiche Summe aus (4.20) und (4.22), wobei lediglich $\gamma = \frac{1}{2}(\mu_1\mu_2)^{-\frac{1}{2}}$ durch $\tilde{\gamma} = (\sqrt{3}/4)(\mu_1\mu_2)^{-\frac{1}{2}}$ zu ersetzen ist.

Da uns der Fall gleicher scheinbarer Massen, bei dem die Dykman-Pekarsche und die Meyersche Energieabsenkung identisch verschwindet, besonders interessiert, vergleichen wir die in diesem Falle nicht verschwindenden Ausdrücke (4.20) für $\gamma = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\right)^{-\frac{1}{2}} = 1$ und für $\tilde{\gamma} = \frac{\sqrt{3}}{4}\left(\frac{1}{4}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2}$ miteinander. Während wir im Falle $\gamma = 1$ für den in (4.20) auftretenden Faktor $\frac{3 + 2\gamma}{(1+\gamma)^2}$: 1,25 erhalten, ergibt sich hierfür bei $\tilde{\gamma} = \frac{\sqrt{3}}{2}$: 1,36, so daß der Fehler sicher kleiner als 8% ist.

Um die Berechnung des Energie-Erwartungswertes zu vollenden, ist schließlich noch

$$\langle \varphi_1^* H_0 \varphi_1 \rangle = \langle \chi_1^* H_0 \chi_1 \rangle, \quad \chi_1\text{: Wasserstoff-Grundzustand}$$

zu berechnen. Die elementaren Integrationen ergeben:

$$\langle \varphi_1^* H_0 \varphi_1 \rangle = \hbar^2\beta^2/2M' - g\beta.$$

Wir erhalten somit für den Fall, daß in der Probe-Schrödinger-Gleichung ein Coulomb-Potential verwendet wird, als Ausdruck für den Energie-Erwartungswert:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - g\beta - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right) \Big\{ F(a,a,u) + F(b,b,u) - \\ &- 2F(a,b,u) - F(a,a,v) - F(b,b,v) + 2F(a,b,v) + \\ &+ \frac{2}{v}\left\{\frac{\beta}{v}\left(1 - \frac{4\beta^2}{(2\beta+v)^2}\right) - 1\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{4.23}$$

wobei die Ausdrücke $F(a, b, u)$ durch (4.11) gegeben sind und

$$a = 2\beta/\mu_1, \quad b = 2\beta/\mu_2, \quad u = (2M\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}, \quad v = \left(2M(\omega/\hbar + \beta^2/2M')\right)^{\frac{1}{2}}$$

sind.

Für den uns hier interessierenden Fall kleiner Exzitonenradien $\beta > (2M\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}, \beta > (2M'\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}$ schreiben wir das Endergebnis nochmals explizit hin und zwar:

a) Für gleiche scheinbare Massen ($\mu_1 = \mu_2$):

$$(4.23) \approx \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - g\beta - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right)e^2\left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right)\frac{1}{\beta}\frac{5}{16}. \tag{4.24}$$

Hier liefert nur die Summe (4.15 a) über die angeregten Zwischenzustände einen Beitrag.

b) Bei sehr verschiedenen Massen ($\mu_1 \gg \mu_2$):

$$(4.23) \approx \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - g\beta - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right)e^2\frac{2M\omega}{\hbar}\frac{1}{\beta}\frac{13}{32}. \tag{4.25}$$

Hier verschwindet die Summe über die angeregten Zwischenzustände näherungsweise, während der entscheidende Beitrag von dem MEYERschen Ausdruck (4.6) herrührt.

5. Ausführung der Variation

Da nach dem FEYNMANschen Variationsprinzip der Ausdruck (3.2) die Energie von oben her approximiert und wir außerdem den Ausdruck (3.2) im Laufe unserer Näherungen höchstens vergrößert haben, müssen wir die zunächst noch offengelassene Stärke der COULOMB-Anziehung und damit den reziproken Bahnradius β so variieren, daß (3.2) ein Minimum wird: $\partial\tilde{E}/\partial\beta = 0$. Im Falle kleiner Bahnradien wird die Berechnung besonders einfach, da wir dann, wenigstens in den beiden Grenzfällen $\mu_1 = \mu_2$ und $\mu_1 \gg \mu_2$, die sehr einfachen Formeln (4.24) und (4.25) verwenden können. Nach Ausführung der Differentiation erhalten wir eine Gleichung dritten Grades für β:

$$\hbar^2\beta^3/M' - g\beta^2 + f = 0 \tag{5.1}$$

mit $f = \frac{1}{2}(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon)\, e^2(2M\omega/\hbar)z$, wobei $z = 5/16$ für $\mu_1 = \mu_2$ und $= 13/32$ für $\mu_1 \gg \mu_2$ zu setzen ist. Unter den drei Wurzeln haben wir diejenige zu wählen, die sich stetig an die Wurzel im Grenzfall $f \to 0$ anschließt.

Wie sich bei der Lösung dieser kubischen Gleichung zeigt, liegt hier gerade der „casus irreducibilis" vor, so daß wir die Lösung mit Hilfe trigonometrischer Funktionen angeben: Für die Reziproke des sich einstellenden Radius erhalten wir:

$$\beta = \frac{M'g}{3\hbar^2}\left(1 + 2\cos\frac{\varphi}{3}\right), \tag{5.2}$$

wobei φ durch

$$\cos\varphi = 1 - \frac{27}{2}\frac{\hbar^4}{M'^2}\frac{f}{g^3} \tag{5.3}$$

definiert ist.

Untersuchen wir das Ergebnis zunächst bei einer kleinen Kopplung zwischen den Einzelteilchen und den Gitterschwingungen, so daß wir f als kleine Größe ansehen dürfen (genauer: $\hbar^4 f/(M'^2 g^3) \ll 1$)! Die Gl. (5.3) läßt sich dann sofort nach φ auflösen und damit (5.2) genähert zu $\beta = M' g/\hbar^2 (1 - \hbar^4 f/M'^2 g^3)$ bestimmen. Bei schwacher Kopplung zwischen Einzelteilchen und Gitterschwingungen ist die Vergrößerung des Bahnradius r_0 also durch

$$\frac{\hbar^6}{M'^3}\frac{1}{g^4} f \equiv \frac{\hbar^6}{M'^3}\frac{1}{g^4}\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} z$$

gegeben. Diese Änderung des Bahnradius trägt zu dem Energie-Erwartungswert erst in vierter Näherung (quadratische Glieder in f!) bei, so daß wir hier als Energie-Erwartungswert einfach

$$\widetilde{E} = \hbar^2 \beta_0^2 / 2M' - g\beta_0 - f/\beta_0 \quad \text{mit} \quad \beta_0 = M' g/\hbar^2$$

wählen dürfen.

Die Behandlung einer größeren Kopplung muß numerisch erfolgen. Immerhin ist zu sehen, daß bei einer genügend großen Kopplung kein Minimum mehr auftritt. In diesem Falle ist das über die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen zustande kommende direkte Abstoßungspotential zwischen den Teilchen so stark, daß es gegenüber dem Anziehungspotential $-g/Y$ überwiegt und sich kein gebundener Zustand mehr einstellen kann*.

6. Berechnung des Energiewertes (3.2) bei Verwendung eines Oszillator-Potentials in der Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung

Während die Verwendung eines COULOMB-Potentials in der Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung dem physikalischen Sachverhalt mehr entspricht, da wir ja im ruhenden Gitter (wenigstens in gewisser Näherung) ebenfalls ein COULOMB-Potential der Form $-g/Y$ anzusetzen haben, so bietet andererseits das Oszillatorpotential den Vorteil, daß sich die in (3.2) auftretende Summe über die Zwischenzustände exakt durchführen läßt. Außerdem möchten wir auf die Polaronentheorie hinweisen, in der für das „selbstlokalisierte" Elektron ebenfalls außer dem COULOMB-Potential das Oszillatorpotential Verwendung findet und fast ebenso gute Werte für die Energie wie das erstere liefert.

* Bei einer quantitativen Untersuchung der Frage, wann dies eintritt, darf man natürlich im allgemeinen β nicht mehr als groß gegenüber $u = (2M\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}$ ansehen und hat deshalb die genaueren Formeln (4.19), (4.21) zu verwenden.

Die Lösungen der Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung haben die gleiche Gestalt $e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}}\chi_n(\mathfrak{Y})$ wie in (4.1), wobei für χ_n jedoch die Eigenfunktionen und für E_n die Eigenwerte des dreidimensionalen harmonischen Oszillators zu verwenden sind:

$$E_n = \hbar\hat{\omega}(n_1+n_2+n_3). \tag{6.1}$$

[Der Index n steht jetzt für die drei Quantenzahlen (n_1, n_2, n_3), die von Null bis Unendlich laufen.] Für den Erwartungswert der Energie, der durch den Ausdruck (3.2) definiert ist, erhalten wir dann den gleichen Ausdruck wie (4.4). Die Berechnung der Matrixelemente $\langle\chi_n^* V_{\mathfrak{w}}\chi_0\rangle$ liefert $\langle\chi_n^* V_{\mathfrak{w}}\chi_0\rangle =$

$$\left.\begin{aligned}\gamma_{\mathfrak{w}}(n_1!\,n_2!\,n_3!)^{-\frac{1}{2}}\{&e^{-\frac{1}{2}w^2\mu_2^2/\hat{u}^2}(-w_x\mu_2/\hat{u})^{n_1}(-w_y\mu_2/\hat{u})^{n_2}(-w_z\mu_2/\hat{u})^{n_3}-\\ &-e^{-\frac{1}{2}w^2\mu_1^2/\hat{u}^2}(w_x\mu_1/\hat{u})^{n_1}(w_y\mu_1/\hat{u})^{n_2}(w_z\mu_1/\hat{u})^{n_3}\}\end{aligned}\right\} \tag{6.2}$$

mit

$$\hat{u} = (2M'\hat{\omega}/\hbar)^{\frac{1}{2}},$$

so daß wir die folgende Doppelsumme aufzusummieren haben:

$$\left.\begin{aligned}-\sum_{\mathfrak{w}}|\gamma_{\mathfrak{w}}|^2\sum_n &\frac{(w_x^2/\hat{u}^2)^{n_1}(w_y^2/\hat{u}^2)^{n_2}(w_z^2/\hat{u}^2)^{n_3}}{(\hbar^2w^2/2M+\hbar\omega+(n_1+n_2+n_3)\hbar\hat{\omega})\,n_1!\,n_2!\,n_3!}\times\\ &\times\{e^{-w^2\mu_2^2/\hat{u}^2}\mu_2^{2(n_1+n_2+n_3)}+e^{-w^2\mu_1^2/\hat{u}^2}\mu_1^{2(n_1+n_2+n_3)}-\\ &-2e^{-\frac{1}{2}w^2(\mu_1^2+\mu_2^2)/\hat{u}^2}(-\mu_1\mu_2)^{n_1+n_2+n_3}\}.\end{aligned}\right\} \tag{6.3}$$

Um den prinzipiellen Rechnungsgang besser darstellen zu können, greifen wir aus dem Klammerausdruck ein Glied heraus und behandeln die Summe*

$$\left.\begin{aligned}-\sum_{\mathfrak{w}}|\gamma_{\mathfrak{w}}|^2\sum_n &\frac{(w_x^2/\hat{u}^2)^{n_1}(w_y^2/\hat{u}^2)^{n_2}(w_z^2/\hat{u}^2)^{n_3}}{(\hbar^2w^2/2M+\hbar\omega+(n_1+n_2+n_3)\hbar\hat{\omega})\,n_1!\,n_2!\,n_3!}\times\\ &\times e^{-w^2\mu_1^2/\hat{u}^2}\mu_1^{2(n_1+n_2+n_3)}\end{aligned}\right\} \tag{6.4}$$

etwas ausführlicher. Bei der Aufsummation bereitet, ganz ähnlich wie schon beim COULOMB-Potential, der Energie-Nenner die größten Schwie-

* Diese Summe stellt übrigens nichts anderes als die Übersetzung des in FEYNMANS Polaronen-Arbeit [Phys. Rev. **97**, 660 (1955)] vorkommenden Ausdrucks A [dort Formel (21)] in die gewöhnliche Quantentheorie dar. (Vgl. hierzu auch den Anhang.) Wir haben dazu lediglich $\hbar=\omega=1$ zu setzen und unsere Größen $\gamma_{\mathfrak{w}}$, $\hat{\omega}$, M, M', μ_1 mit den folgenden von FEYNMAN zu identifizieren:

$$\gamma_{\mathfrak{w}}\colon -i(2\sqrt{2}\pi\alpha/V)^{\frac{1}{2}}(1/w);\quad \hat{\omega}\colon v;\quad M\colon 1+4C/\omega^3;$$
$$1/M'\colon 1+\omega^3/4C;\quad \mu_1\colon 4C/(\omega^3+4C).$$

Die oben durchgeführte Umformung dieser Summe zeigt, daß man sie mindestens ebenso leicht auswerten kann wie es FEYNMAN bei Benutzung der Wegintegrale vermag.

rigkeiten. Wir beseitigen daher zuerst den Energie-Nenner, indem wir auf ihn die Formel $1/a = \int_0^\infty e^{-a\tau}\, d\tau$ anwenden, also den Energienenner in den Exponenten bringen:

$$\left.\begin{aligned} -\int_0^\infty \sum_{\mathfrak{w}} |\gamma_{\mathfrak{w}}|^2\, e^{-(\hbar^2 w^2/2M + \hbar\omega)\tau}\, e^{-w^2\mu_1^2/\hat{u}^2} \sum_n \frac{1}{n_1!\, n_2!\, n_3!} \times \\ \times e^{-(n_1+n_2+n_3)\hbar\hat{\omega}\tau}\, (w_x^2/\hat{u}^2)^{n_1}\, (w_y^2/\hat{u}^2)^{n_2}\, (w_z^2/\hat{u}^2)^{n_3}\, \mu_1^{2(n_1+n_2+n_3)}\, d\tau . \end{aligned}\right\} \quad (6.5)$$

Kürzen wir nun

$$e^{-\hbar\hat{\omega}\tau}\, (w_i^2/\hat{u}^2)\, \mu_1^2$$

durch A_i ab, so sehen wir unmittelbar, daß die Summe über n_1, n_2, n_3 nichts anderes als die Reihe der Exponentialfunktionen

$$e^{A_1 + A_2 + A_3}$$

ist. Wir erhalten damit für (6.5):

$$-\int_0^\infty \sum_{\mathfrak{w}} |\gamma_{\mathfrak{w}}|^2\, e^{-(\hbar^2 w^2/2M + \hbar\omega)\tau}\, e^{-w^2\mu_1^2/\hat{u}^2 + e^{-\hbar\hat{\omega}\tau}(w^2/\hat{u}^2)\mu_1^2}\, d\tau . \quad (6.6)$$

Wir können nun leicht auch die Integration über $\mathfrak{w}$ ausführen. Dazu haben wir lediglich zu beachten, daß $|\gamma_{\mathfrak{w}}|^2 = |\gamma_0|^2/w^2$ ist und daß das Volumenelement im $\mathfrak{w}$-Raum durch $4\pi w^2\, dw$ gegeben ist, so daß der Integrand bezüglich der Integration über $\mathfrak{w}$ die Gestalt

$$e^{-w^2\alpha}\, dw$$

hat. Nach Ausführung der Integration dieses GAUSS-Integrals erhalten wir als Endresultat, wenn wir noch die Integrationsvariable τ durch $\tau'/\hbar\omega$ ersetzen*:

$$-\frac{|\gamma_0|^2}{4\pi^2}\, \pi^{\frac{1}{2}}\, \frac{u}{\hbar\omega} \int_0^\infty e^{-\tau'} \left(\tau' + \mu_1^2 (u/\hat{u})^2 \left(1 - e^{-(\hat{\omega}/\omega)\tau'}\right)\right)^{-\frac{1}{2}} d\tau' \quad (6.7)$$

mit

$$u = (2M\omega/\hbar)^{\frac{1}{2}}, \qquad \hat{u} = (2M'\hat{\omega}/\hbar)^{\frac{1}{2}}.$$

Leider läßt sich dieses Integral nicht auf eine geschlossen ausführbare Form reduzieren. Wir erhalten also für die Gesamtsumme (6.3):

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\pi^{-\frac{1}{2}}}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 u \int_0^\infty e^{-\tau'} \Big[\left(\tau' + \mu_1^2 (u/\hat{u})^2 \left(1 - e^{-(\hat{\omega}/\omega)\tau'}\right)\right)^{-\frac{1}{2}} + \\ + \left(\tau' + \mu_2^2 (u/\hat{u})^2 \left(1 - e^{-(\hat{\omega}/\omega)\tau'}\right)\right)^{-\frac{1}{2}} - \\ - 2\left(\tau' + \tfrac{1}{2}(\mu_1^2 + \mu_2^2)\, (u/\hat{u})^2 + e^{-(\hat{\omega}/\omega)\tau'}\, \mu_1 \mu_2 (u/\hat{u})^2\right)^{-\frac{1}{2}}\Big]\, d\tau' . \end{aligned}\right\} \quad (6.8)$$

* Dieses Integral stimmt bei Beachtung der in Fußnote * auf S. 336 angegebenen Beziehungen überein mit FEYNMANS Ergebnis [vgl. die dortige Formel (31)].

Bei kleinen Radien läßt sich dieses Integral näherungsweise auswerten. Wie sich ergibt, ist der Ausdruck proportional mit $1/\hat{u}$. Wir erhalten also wegen $\hat{u}^2 = 2/r_0^2$, worin r_0 der Radius des Exzitons ist, auch hier die Aussage, daß die Energieabsenkung linear mit dem Bahnradius des Exzitons gegen Null strebt.

Um die Berechnung des Energie-Erwartungswertes (3.2) abzuschließen, haben wir noch $\langle \varphi_1^* H_0 \varphi_1 \rangle$ zu berechnen. Wir erhalten nach elementarer Rechnung:

$$\langle \varphi_1^* H_0 \varphi_1 \rangle = \frac{\hbar^2}{2M'} \frac{3}{2} \frac{1}{r_0^2} - g \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{r_0}.$$

7. Vergleich der Resultate mit denen der bisher erschienenen Arbeiten

In der vorliegenden Arbeit haben wir mit Hilfe der wohl einfachsten Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung, die sich im Rahmen des FEYNMANschen Verfahrens bietet, die Energie bei kleinen Exzitonenradien berechnet. Zum Abschluß vergleichen wir die in (4.23), (4.24) und (4.25) angegebenen Resultate mit denen der bisherigen Untersuchungen:

a) Die Arbeit von DYKMAN und PEKAR[31]: Da nach jener Arbeit überhaupt keine effektive Wechselwirkung zwischen dem Exziton und den Polarisationsschwingungen, also auch keine Energieabsenkung zustande kommen soll, wenn das Verhältnis der scheinbaren Massen von Elektron und Defektelektron zwischen 1/8 und 1 bzw. 1 und 8 liegt, ist zumindest in diesem Bereich unser Ergebnis besser als das von DYKMAN und PEKAR. Außerhalb dieses Bereichs könnte der Energie-Erwartungswert, den diese Autoren erhalten, tiefer als der unsere liegen; allerdings besitzen aber gerade hier die Lösungen von DYKMAN und PEKAR, die „lokalisierte Exzitonen" darstellen, nicht die richtige Translationseigenschaft (vgl. hierzu Fußnote * auf S. 324).

In unserer nachfolgenden Arbeit werden wir eine „Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung" behandeln, die als Spezialfall eine Verbesserung der DYKMAN-PEKARschen Lösung mit der richtigen Translationseigenschaft enthält.

b) Die Arbeit von H. J. G. MEYER[32]: Wie wir schon in Abschnitt 4 dieser Arbeit ausführten, unterscheidet sich unser Energie-Erwartungswert von dem von MEYER durch einen negativen Zusatzterm. Während bei einem großen Verhältnis der scheinbaren Massen [vgl. unsere Endformel (4.25)] dieser Zusatzterm unwesentlich ist, liefert er bei gleichen oder annähernd gleichen Massen den wesentlichen Beitrag [vgl. Endformel (4.24)].

[31] DYKMAN, I.M., u. S. J. PEKAR: Dokl. Akad. Nauk USSR. **83**, 825 (1952).
[32] MEYER, H. J. G.: Physica, Haag **22**, 109 (1956).

c) Die Arbeit des Verfassers in Z. Physik[33]: Mit dem dort vorgeschlagenen Lösungsansatz erhalten wir für die Energie den etwas unhandlichen Ausdruck:

$$\widetilde{E} = \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - g\beta - \frac{1}{2}\left\{\sum_{\mathfrak{w}}\sum_{n}\frac{\int \chi_n^* V_{\mathfrak{w}}^* d^3\mathfrak{P}' \cdot \int \chi_0^* \chi_n V_{\mathfrak{w}} \chi_0 d^3\mathfrak{P}}{\hbar\omega + w^2\hbar^2/2M + \hbar^2\beta^2/M' + E_n} + \text{konj. kompl.}\right\},$$

wobei χ_n und E_n die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Wasserstoffs sind. Da sich das Vorzeichen der einzelnen Summanden nicht leicht übersehen läßt, können wir eine Abschätzung der Summe dadurch, daß wir in der in Abschnitt 4 durchgeführten Weise die Nenner vergrößern, nicht in der gleichen Strenge wie dort vornehmen. Immerhin werden wir bei diesem Verfahren die richtige Größenordnung erhalten. Setzen wir wiederum *kleine Radien* voraus und beschränken uns der Einfachheit halber auf gleiche scheinbare Massen, so erhalten wir

$$\widetilde{E} \approx \frac{\hbar^2\beta^2}{2M'} - g\beta - \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{2}\beta} \frac{5}{16}.$$

Unser damaliger Variationsansatz gibt also größenordnungsmäßig die richtige Energie-Absenkung (allerdings etwa um den Faktor $1/\sqrt{2}$ zu klein!), wenn dieser Ansatz voll ausgeschöpft wird. Hingegen ist, wie sich zeigen läßt, die Energieabsenkung nur proportional zu $1/\beta^2$, falls die dort im Text genannten Vereinfachungen durchgeführt werden.

d) Die Arbeit des Verfassers in Nuovo Cimento[34]: In der genannten Arbeit erhielten wir unter Benutzung von Polaronenwellenfunktionen, die für *schwache* bis *mittlere* Kopplung geeignet sind, ein (über die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen geschaffenes) Zusatzpotential zwischen Elektron und Defektelektron [dort Formel (7.7)], das bei kleinen Radien $(r < (\hbar/2m_i\omega)^{\frac{1}{2}})$ die Form

$$-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2 \frac{2M\omega}{\hbar} r \tag{7.1}$$

annimmt*.

Allerdings waren bei der Herleitung des Zusatzpotentials Näherungen nötig, die dort nur für große Radien gerechtfertigt wurden. Wie jedoch der Vergleich mit unseren jetzigen Resultaten (4.24) und (4.25) zeigt, liefert das Wechselwirkungspotential (7.1) wenigstens qualitativ das gleiche Ergebnis, daß nämlich die Energieabsenkung dem Exzitonenradius proportional ist**.

* Die Selbstenergie der Teilchen ist dabei mit berücksichtigt.

** Der quantitative Vergleich hingegen zeigt, daß die in der vorliegenden Arbeit erhaltene Energieabsenkung um etwa den Faktor $^1/_2$ kleiner als in der damaligen ist. Allerdings läßt sich aus einem Vergleich der Energien kein Schluß über die

[33] Haken, H.: Z. Physik **146**, 527 (1956).

[34] Haken, H.: Nuovo Cim. **10** (3), 1230 (1956).

Während also die vorliegende Arbeit bei kleinen Radien eine Verbesserung der Ergebnisse von MEYER und dem Verfasser sowie, wenigstens teilweise, derjenigen von DYKMAN und PEKAR mit sich bringt, so reichen die hier erhaltenen Ergebnisse bei großen Radien an die bisherigen Resultate[33, 34] noch nicht heran. Es erscheint hier vielmehr als notwendig, im Ansatz für die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung Hilfsteilchen zu verwenden, worauf wir in nachfolgenden Untersuchungen näher eingehen werden.

Anhang*

Übersetzung von FEYNMANs Variationsprinzip in die Sprache der gewöhnlichen Quantenmechanik

1. Vorbereitende Bemerkungen

Wir stellen zunächst die wichtigsten Begriffe und Beziehungen, die bei der Formulierung des FEYNMANschen Variationsprinzips benutzt werden, zusammen:

a) FEYNMANs *Wegintegral*[35]. Wir erläutern diesen Begriff an der SCHRÖDINGER-Gleichung**:

$$\left(-\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\psi(x,t)=i\dot{\psi}(x,t). \tag{A.1}$$

Wie FEYNMAN zeigt, geht beim Fortschreiten der Zeit von t nach $t+\varepsilon$ die neue Wellenfunktion aus der alten in der folgenden Weise hervor:

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int\limits_{\xi=-\infty}^{+\infty}\exp\left[i\operatorname{Min}\int\limits_{t,\,x-\xi}^{t+\varepsilon,\,x}L\left(\dot{x}(t),\,x(t)\right)dt\right]\psi(x-\xi,t)\frac{d\xi}{A}, \tag{A.2}$$

wobei L die zur HAMILTON-Funktion $H(p,x)=p^2/2m+V(x)$ gehörige LAGRANGE-Funktion $m\dot{x}^2/2-V(x)$ und A ein Normierungsfaktor sind. Bei einem endlichen Zeitintervall $t_0\ldots t$ ist die Vorschrift (A.2) hintereinander zu schalten, wir erhalten dann:

$$\psi(x,t)=\int\limits_{x_{n-1}}\ldots\int\limits_{x_0}\exp\left[i\sum_{j=0}^{n-1}S(x_{i+1},\,x_i)\right]\frac{dx_{n-1}}{A}\ldots\frac{dx_0}{A}\psi(x_0,t_0) \tag{A.3}$$

mit

$$S(x_{i+1},x_i)=\operatorname{Min}\int\limits_{t_i,\,x_i}^{t_{i+1},\,x_{i+1}}L\left(\dot{x}(t),\,x(t)\right)dt.$$

Im folgenden werden wir im Anschluß an FEYNMAN für $\sum_{j=0}^{n-1}S(x_{i+1},x_i)$ symbolisch $S(x_t)$ schreiben.

---

relative Güte der beiden Verfahren ziehen, da wir zwar hier (praktisch streng) ein Variationsverfahren durchführten, während das damalige Verfahren infolge der Näherungen, wenigstens bei kleinen Radien, seinen Charakter als Variationsverfahren verliert. Aus letzterem Grunde erscheint das jetzige Resultat bei *kleinen Radien* als zuverlässiger.

* Für den Spezialfall des Polarons und $T=0°$ K wurde vom Verfasser hierüber auf der Theoretisch-Physikalischen Arbeitstagung Oberwolfach, April 1956, vorgetragen.

** Im Anhang setzen wir durchwegs $\hbar=1$.

[35] FEYNMAN, R.P.: Rev. Mod. Phys. **20**, 367 (1948).

Vergleichen wir diese Formel mit derjenigen, in der die raumzeitliche Ausbreitung des Teilchens mit einem Integralkern (GREENsche Funktion) $K(x, x_0; t, t_0)$ in der Form

$$\psi(x,t) = \int K(x, x_0; t, t_0)\, \psi(x_0, t_0)\, dx_0$$

beschrieben wird, so sehen wir, daß die GREENsche Funktion $K(x, x_0; t, t_0)$ auch durch

$$\int_{x_{n-1}} \dots \int_{x_1} \exp\left[i S(x_t)\right] D x \tag{A.4}$$

definiert werden kann, wobei $D x$ abkürzend für

$$\frac{dx_{n-1}}{A} \dots \frac{dx_1}{A} \cdot \frac{1}{A} \tag{A.5}$$

steht. Ferner werden wir im folgenden das mehrfache Integral durch ein einfaches Integralzeichen andeuten.

b) Elimination der Oszillatorkoordinate nach FEYNMAN[36]. Mit Hilfe seines Wegintegralformalismus (s. oben) (wie auch mit einem von ihm entwickelten Operatorkalkül[37]) kann FEYNMAN in einfacher Weise bei der Wechselwirkung eines Teilchens mit einem Oszillator die Oszillatorkoordinate eliminieren, wofür wir ein Beispiel nennen: Der HAMILTON-Operator laute:

$$H_0\left(\frac{1}{i}\frac{d}{dx},\, x\right) + \omega\, b^+ b + \gamma(x)\, b + \gamma^*(x)\, b^+, \tag{A.6}$$

wobei x die Teilchenkoordinate und b^+, b die Oszillator-Operatoren seien, an deren Stelle wir auch die Koordinate $q = (b^+ - b)/i\sqrt{2}$ verwenden können. Wir multiplizieren nun den zu (A.6) gehörigen Integralkern mit den Eigenfunktionen $\varphi_0^*(q_t)$ und $\varphi_0(q_{t_0})$ des Oszillatorgrundzustandes und integrieren über die Oszillatorkoordinate q_t „zur Zeit t" und q_{t_0} „zur Zeit t_0". Nach FEYNMAN lassen sich aber nicht nur die Koordinaten q_t und q_{t_0} eliminieren, sondern ebenfalls in einfacher Weise alle Oszillatorkoordinaten zu den „Zwischenzeiten". Das Endergebnis lautet:

$$\iint \varphi_0^*(q_t) \iint e^{iS} D x\, D q\, \varphi_0(q_{t_0})\, dq_t\, dq_{t_0} = \int e^{iS_0 + iS_1} D x, \tag{A.7}$$

wobei S_0 die zu H_0 gehörige Wirkungsfunktion ist, während — und das ist das wesentliche Resultat — S_1 durch

$$i \int_{t_0}^{t} \int_{t_0}^{\tau} \gamma(x_\tau)\, \gamma^*(x_\sigma)\, e^{-i\omega(\tau-\sigma)}\, d\tau\, d\sigma \tag{A.8}$$

gegeben ist. Es sind also alle Oszillatorkoordinaten verschwunden, dafür ist aber das Teilchen (x) mit sich selbst durch den Term S_1 gekoppelt.

Multiplizieren wir in (A.7) statt mit $\varphi_0^*(q_t)\, \varphi_0(q_{t_0})$ mit $\delta(q_t - q_{t_0})$, so ergibt sich unter Benutzung von FEYNMANs Resultaten[36] nach einer Rechnung des Verfassers als Zusatzglied zu (A.8)

$$\left.\begin{aligned} i \int_{t_0}^{t} \int_{t_0}^{t} \gamma(x_\tau)\, \gamma^*(x_\sigma)\, e^{-i\omega(\tau-\sigma)}\, d\tau\, d\sigma\, e^{-i\omega(t-t_0)} \left(1 - e^{-i\omega(t-t_0)}\right)^{-1} + \\ + i \ln\left(1 - e^{-i\omega(t-t_0)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{A.8'}$$

[36] Siehe Fußnote 35 auf S. 340.

[37] FEYNMAN, R.P.: Phys. Rev. **84**, 108 (1951).

c) FEYNMANS *Variationsprinzip*[38]. Bei diesem Variationsverfahren handelt es sich um die Bestimmung der Energie des Grundzustands. Um dieses Verfahren in Analogie zum üblichen Variationsprinzip, nach dem der wahre Eigenwert immer von oben her approximiert wird, formulieren zu können, ist eine Beziehung zwischen dem wahren und dem approximierten Eigenwert herzustellen. Zu diesem Zweck muß man erstens den exakten Eigenwert des Grundzustandes aus dem Integralkern des exakten Problems „herauspräparieren", wozu FEYNMAN den folgenden Trick verwendet: Wir erinnern daran, daß sich der Integralkern (wenigstens wenn der HAMILTON-Operator die Zeit nicht explizit enthält) darstellen läßt durch

$$K(x, x_0; t, t_0) = \sum \psi_j(x)\, \psi_j^*(x_0)\, e^{-iE_j^0(t-t_0)} \qquad (t \geq t_0). \tag{A.9}$$

FEYNMAN verwendet nun statt der Zeit t einen Parameter $\tau = it$. Für große reelle τ „sterben" dann alle Glieder mit großem E_j^0 „aus", so daß schließlich nur das Glied mit dem kleinsten E_0 übrigbleibt.

Zweitens ist nun die Ungleichung selbst herzustellen. FEYNMAN verfährt dazu wie folgt:

Der exakte Integralkern sei:

$$\int e^S \, Dx.$$

Wir bilden

$$\int e^{S-S_1} e^{S_1} \, Dx = \frac{\int e^{S-S_1} e^{S_1} \, Dx}{\int e^{S_1} \, Dx} \int e^{S_1} \, Dx$$

und fassen den Bruch als Mittelbildung $\langle e^{S-S_1} \rangle$ auf. Da bei positivem Gewicht stets

$$\langle e^f \rangle \geq e^{\langle f \rangle} \tag{A.10}$$

ist, folgt:

$$\int e^S \, Dx \geq e^{\langle S-S_1 \rangle} \int e^{S_1} \, Dx. \tag{A.11}$$

Für große t ist die linke Seite $\sim e^{-E_0 t}$, die rechte hingegen $\sim e^{st}\, e^{-E_1 t}$, wobei

$$s = \frac{1}{t} \langle S - S_1 \rangle$$

für große t von t unabhängig ist (überall hier $t_0 = 0$ gesetzt). Also haben wir das Prinzip:

$$E_0 \leq E_1 - s.$$

Aufgabe bleibt es nun, geeignete Vergleichsfunktionale S_1 zu finden und die Ausdrücke E_1 und s explizit zu berechnen. FEYNMAN hat für den Fall des Polarons derartige Vergleichsfunktionale angegeben und die zugehörigen Ausdrücke berechnet. Wie sich dabei ergibt, ist er im wesentlichen auf die Benutzung von Funktionalen beschränkt, die in der Teilchenkoordinate quadratisch sind, da sich die Wegintegrale (wenigstens bislang) nur für diesen Fall ausführen lassen. FEYNMAN hat daher in seiner Arbeit die Frage aufgeworfen, in welcher Weise sein Verfahren in die Sprache der üblichen Quantentheorie übersetzt werden kann[39].

Bevor wir an die Behandlung dieses Problems gehen, leiten wir noch eine Erweiterung des Verfahrens auf Temperaturen $T > 0°$ K her:

[38] FEYNMAN, R.P.: Phys. Rev. **97**, 660 (1955).

[39] Der explizite Nachweis, daß, wie bereits von FEYNMAN hervorgehoben wurde, das übliche Variationsprinzip als Spezialfall in dem von FEYNMAN enthalten ist, findet sich bei K. MANO [Progr. Theor. Phys. **14**, 434 (1955)].

d) Ein Variationsprinzip für die Zustandssumme. Ersetzen wir in (A.9) $i(t-t_0)$ durch $\beta = 1/kT$* (k = BOLTZMANN-Konstante), multiplizieren (A.9) mit $\delta(x-x_0)$ und integrieren über x, x_0, so erhalten wir einfach die Zustandssumme des Systems**

$$\sum e^{-E_j^0 \beta}.$$

Multiplizieren wir daher (A.11) mit $\delta(x-x_0)$ und integrieren über x, x_0, so erhalten wir als Variationsprinzip für die Zustandssumme**

$$\sum e^{-E_j^0 \beta} \geq \iint \delta(x-x_0)\, e^{\langle S-S_1\rangle} \int e^{S_1} D x\, dx\, dx_0. \tag{A.11'}$$

Ersetzen wir hingegen *überall* in c) $\int \ldots D x$ durch $\iiint \delta(x-x_0) \ldots D x\, dx\, dx_0$, so finden wir das (vermutlich schwächere), für die Auswertung wesentlich handlichere Prinzip

$$\left.\begin{aligned}\sum e^{-E_j^0 \beta} \geq \exp\Big\{\iiint \delta(x-x_0)\,(S-S_1)\, e^{S_1} D x\, dx\, dx_0 \Big(\sum e^{-E_n \beta}\Big)^{-1}\Big\} \times \\ \times \sum e^{-E_n \beta},\end{aligned}\right\} \tag{A.11''}$$

wobei die E_n hier und im folgenden die zu H_1 gehörenden Eigenwerte sind.

2. Übersetzung von FEYNMANS *Prinzip im Falle des Exzitons*

a) Ohne Hilfsteilchen. Nach Elimination der Oszillatorkoordinaten lautet der zu (2.1) gehörige Integralkern $\int e^S D\Xi$ mit

$$\left.\begin{aligned}S = \int_{t_0}^{t} \Big(-\frac{M}{2}\,\dot{\mathfrak{R}}^2 - \frac{M'}{2}\,\dot{\mathfrak{Y}}^2 - W_0(\mathfrak{Y}_\tau)\Big) d\tau + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{w}} \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} H_{\mathfrak{w}}^{*}(\Xi_\tau)\, H_{\mathfrak{w}}(\Xi_\sigma)\, e^{-\omega|\tau-\sigma|}\, d\tau\, d\sigma.\end{aligned}\right\} \tag{A.12}***$$

(Dabei haben wir, soweit möglich, die Koordinaten $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{Y}$ zu Ξ zusammengefaßt.) Wir approximieren ihn durch denjenigen Integralkern, der zu der in der vorliegenden Arbeit benutzten Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung gehört:

$$S_1 = \int_{t_0}^{t} \Big(-\frac{M}{2}\,\dot{\mathfrak{R}}^2 - \frac{M'}{2}\,\dot{\mathfrak{Y}}^2 - W_{\mathrm{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau)\Big) d\tau. \tag{A.13}$$

* Dieser Trick ist in der Quantenstatistik wohlbekannt, siehe z.B.: BLOCH, F.: Z. Physik **74**, 295 (1932).

** Diese Summe kann allerdings (z.B. für das Wasserstoffatom) divergieren. Genau genommen hätte man auch die Zustandssumme für das gesamte „Gas" (hier: Exzitonengas) zu bilden. Da die FEYNMANsche Ungleichung (A.11) auch für mehrere Teilchen ohne Symmetrie oder mit BOSE-EINSTEIN-Symmetrie gilt, ist die Ungleichung (A.11'') auch für solche Vielteilchensysteme anwendbar. Im vorliegenden Anhang leiten wir jedoch der Einfachheit halber nur die expliziten Formeln für die „Ein-Exzitonenzustandssumme" her, da die Übertragung auf viele Teilchen keine Schwierigkeiten bereitet.

*** Sofern wir die Oszillatorkoordinaten wie in b) angegeben mit den Oszillator-Grundzuständen φ_0, φ_0^* elimieren. Elimieren wir stattdessen mit Hilfe von δ-Funktionen [s. ebenfalls b)] dann ergibt sich als Zusatzterm

$$\sum_{\mathfrak{w}} \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} H_{\mathfrak{w}}^{*}(\Xi_\tau)\, H_{\mathfrak{w}}(\Xi_\sigma)\, e^{-\omega(\tau-\sigma)}\, d\tau\, d\sigma\, e^{-\omega(t-t_0)} \big(1-e^{-\omega(t-t_0)}\big)^{-1} - \ln\big(1-e^{-\omega(t-t_0)}\big).$$

Dieser ist für Temperaturen $T > 0°$ K wichtig.

Da wir die Energie des Grundzustandes E_1 der Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung schon kennen, haben wir nur noch s zu übersetzen: Wir betrachten zuerst

$$\left\langle \int_{t_0}^{t} (W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau) - W_0(\mathfrak{Y}_\tau))\, d\tau \right\rangle = \frac{\int \int_{t_0}^{t} (W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau) - W_0(\mathfrak{Y}_\tau))\, d\tau\, e^{S_1} D\Xi}{\int e^{S_1} D\Xi}, \tag{A.14}$$

und zwar zunächst den Zähler. Der Index τ bei $\mathfrak{Y}$ zeigt an, an welcher Stelle über die Variablen zu integrieren ist. Wir spalten deshalb auf:

$$\text{Zähler} = \int \int_{t_0}^{t} \int_{\Xi_\tau} e^{\int_\tau^t L_\sigma\, d\sigma} D_1\Xi (W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau) - W_0(\mathfrak{Y}_\tau))\, d\tau \int e^{\int_{t_0}^{\tau} L_\sigma\, d\sigma} D_2\Xi\, d\Xi_\tau. \tag{A.15}$$

[Die zusätzlich erscheinende Integration über Ξ_τ rührt daher, daß in $D_1\Xi$ eine Integration zu wenig erfaßt ist, wie aus (A.5) hervorgeht.] Beachten wir nun die Beziehung (A.4), so können wir schreiben:

$$= \int_{t_0}^{t} \int_{\Xi_\tau} K(\Xi, \Xi_\tau; t, \tau)\, (W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau) - W_0(\mathfrak{Y}_\tau))\, K(\Xi_\tau, \Xi_{t_0}; \tau, t_0)\, d\Xi_\tau\, d\tau. \tag{A.16}$$

Wir interessieren uns nun für große Zeiten: Dann fallen in dem Integralkern K alle höheren Zustände aus, so daß wir schließlich erhalten:

$$\left.\begin{aligned} &= \int_{t_0}^{t} \varphi_1(\Xi)\, e^{-E_1(t-\tau)} \langle \varphi_1^*\, (W_{\text{eff}} - W_0)\, \varphi_1 \rangle\, e^{-E_1(\tau - t_0)}\, d\tau\, \varphi_1^*(\Xi_{t_0}) \\ &= (t - t_0) e^{-E_1(t-t_0)} \varphi_1(\Xi) \langle \varphi_1^*\, (W_{\text{eff}} - W_0)\, \varphi_1 \rangle \varphi_1^*(\Xi_{t_0}). \end{aligned}\right\} \tag{A.17}$$

Für den Nenner in (A.14) ergibt sich in ähnlicher Weise einfach

$$e^{-E_1(t-t_0)} \varphi_1(\Xi)\, \varphi_1^*(\Xi_{t_0}), \tag{A.18}$$

für (A.14) folgt also insgesamt:

$$(t - t_0) \langle \varphi_1^*\, (W_{\text{eff}} - W_0)\, \varphi_1 \rangle, \tag{A.19}$$

b) Wir untersuchen nun

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2} \Big\langle \int_{t_0}^{t} \int_{t_0}^{t} H_{\mathfrak{w}}^*(\Xi_\tau)\, H_{\mathfrak{w}}(\Xi_\sigma)\, e^{-\omega|\tau-\sigma|}\, d\tau\, d\sigma \Big\rangle \\ &= \frac{\tfrac{1}{2} \iiint H_{\mathfrak{w},\tau}^*\, H_{\mathfrak{w},\sigma}\, e^{-\omega|\tau-\sigma|}\, e^{S_1} D\Xi\, d\tau\, d\sigma}{\int e^{S_1} D\Xi}, \end{aligned}\right\} \tag{A.20}$$

wobei wir uns auf den Zähler beschränken. Beachten wir auch hier wieder, daß der Index σ bzw. τ angibt, an welcher Stelle zu integrieren ist, so müssen wir die Integration $D\Xi$ hier in der folgenden Weise aufspalten (wobei wir für $\int \exp\left[\int_{t_1}^{t_2} L\, d\tau\right] D\Xi$ gleich $K(\Xi_{t_2}, \Xi_{t_1}; t_2, t_1)$ schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \text{Zähler} = \int_{t_0}^{t} \int_{t_0}^{\tau} e^{-\omega(\tau-\sigma)} \int_{\Xi_\tau} \int_{\Xi_\sigma} &K(\Xi, \Xi_\tau; t, \tau)\, H_{\mathfrak{w}}^*(\Xi_\tau) \times \\ &\times K(\Xi_\tau, \Xi_\sigma; \tau, \sigma)\, H_{\mathfrak{w}}(\Xi_\sigma)\, K(\Xi_\sigma, \Xi_{t_0}; \sigma, t_0)\, d\Xi_\tau\, d\Xi_\sigma\, d\tau\, d\sigma. \end{aligned}\right\} \tag{A.21}$$

Wie sich genauer zeigen läßt, fallen für große t nur beim ersten und beim letzten Integralkern $K(\Xi_i, \Xi_j; t_i, t_j)$ die angeregten Zustände aus, während beim mittleren Kern alle Zustände beizubehalten sind. Wir erhalten damit

$$\left.\begin{aligned} &\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{\tau} e^{-\omega(\tau-\sigma)}\,\varphi_1(\Xi)\,e^{-E_1(t-\tau)}\int_{\Xi_\tau}\varphi_1^*(\Xi_\tau)\,H_{\mathfrak{w}}^*(\Xi_\tau)\sum_j\varphi_j(\Xi_\tau)\,d\Xi_\tau\times\\ &\times\int_{\Xi_\sigma}\varphi_j^*(\Xi_\sigma)\,H_{\mathfrak{w}}(\Xi_\sigma)\,\varphi_1(\Xi_\sigma)\,d\Xi_\sigma\,e^{-E_j(\tau-\sigma)}\,\varphi_1^*(\Xi_{t_0})\,e^{-E_1(\sigma-t_0)}\,d\sigma\,d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (A.22)$$

Die doppelte Integration über σ und τ läßt sich nun leicht ausführen, wobei wir uns (neben dem allen Gliedern gemeinsamen Faktor $e^{-E_1(t-t_0)}$) nur für das in t lineare Glied zu interessieren brauchen, da die bei der Integration entstehenden Exponentialglieder für große t ausfallen und das konstante Glied nicht ins Gewicht fällt. Wir erhalten damit endgültig für den Zähler in (A.20):

$$-e^{-E_1(t-t_0)}\,(t-t_0)\,\varphi_1(\Xi)\,\varphi_1^*(\Xi_{t_0})\sum_j\frac{|\langle\varphi_j^*\,H_{\mathfrak{w}}\,\varphi_1\rangle|^2}{E_1-E_j-\omega.}. \quad (A.23)$$

Unter Benutzung der Ergebnisse (A.17), (A.18) und (A.23) erhalten wir als Übersetzung von FEYNMANS Prinzip:

$$E_0 \leq E_1 - \langle\varphi_1^*(W_{\text{eff}}-W_0)\,\varphi_1\rangle + \sum_{\mathfrak{w}}\sum_j\frac{|\langle\varphi_j^*\,H_{\mathfrak{w}}\,\varphi_1\rangle|^2}{E_1-E_j-\omega} \quad (A.24)$$

oder, wenn wir E_1 in der Form

$$\langle\varphi_1^*\,H_1\,\varphi_1\rangle \equiv \left\langle\varphi_1^*\left(-\frac{1}{2M}\Delta_{\mathfrak{R}}-\frac{1}{2M'}\Delta_{\mathfrak{y}}+W_{\text{eff}}(\mathfrak{y})\right)\varphi_1\right\rangle$$

schreiben, einfach:

$$E_0 \leq \langle\varphi_1^*\,H_0\,\varphi_1\rangle - \sum_{\mathfrak{w}}\sum_j\frac{|\langle\varphi_j^*\,H_{\mathfrak{w}}\,\varphi_1\rangle|^2}{E_j+\omega-E_1} \quad (A.25)$$

mit

$$H_0 = -\frac{1}{2M}\Delta_{\mathfrak{R}}-\frac{1}{2M'}\Delta_{\mathfrak{y}}+W_0(\mathfrak{y}).$$

Um hingegen das Variationsprinzip für die Zustandssumme (A.11″) zu übersetzen, haben wir das Zusatzglied in Fußnote *** auf S. 343 zu beachten, wie in (A.11″) angegeben die entsprechenden Ausdrücke mit $\int\delta(\Xi-\Xi_0)\ldots d\Xi\,d\Xi_0$ zu „multiplizieren" und die Ausdrücke nun für *endliche* $t-t_0$ ($\equiv\beta$!) auszuwerten. Da alle Rechnungen wie eben verlaufen, geben wir gleich das Endergebnis an:

$$Z \geqq \sum e^{-E_n\beta}\prod_{\mathfrak{w}}(1-e^{-\omega_{\mathfrak{w}}\beta})^{-1}\,e^{\varkappa} \quad (A.25')$$

mit

$$\varkappa = \sum_n g_n(\beta)\left\{\beta\langle\varphi_n^*\,(W_{\text{eff}}-W_0)\,\varphi_n\rangle+\sum_{\mathfrak{w}}\sum_m{}^{+}B_{nm}^{\mathfrak{w}}\right\}+$$
$$+\sum_{\mathfrak{w}}e^{-\omega\beta}\,(1-e^{-\omega\beta})^{-1}\Big[\sum_n g_n(\beta)\sum_m\{{}^{+}B_{nm}^{\mathfrak{w}}+{}^{-}B_{mn}^{\mathfrak{w}}\}\Big]\quad.$$

mit

$$g_n(\beta) = e^{-E_n\beta}\Big(\sum_m e^{-E_n\beta}\Big)^{-1},$$

$${}^{\pm}B_{nm}^{\mathfrak{w}} = |\langle\varphi_n^*\,H_{\mathfrak{w}}^*\,\varphi_m\rangle|^2\{\beta/\omega_{nm}+(e^{\pm\omega_{nm}\beta}-1)/\omega_{nm}^2\}$$

und

$$\omega_{nm} = E_n - E_m - \omega$$

c) Mit Hilfsteilchen. An dem Ausdruck für den exakten Integralkern (A.12) fällt auf, daß in ihm durch das in $H_{\mathfrak{w}}$ quadratische Glied die Teilchenkoordinaten $\mathfrak{R}$ bzw. $\mathfrak{Y}$ zu verschiedenen „Zeiten" τ und σ miteinander verknüpft werden. Es liegt daher nahe, einen Vergleichskern zu verwenden, der zumindest qualitativ eine ähnliche Verknüpfung wiedergibt. FEYNMAN hatte die fruchtbare Idee, den Probekern dadurch zu gewinnen, daß er das betrachtete Teilchen an ein Hilfsteilchen koppelte und dann die Koordinate dieses Hilfsteilchens eliminierte. Genügt dabei das Hilfsteilchen selbst einer Oszillatorgleichung und ist die Kopplung in der Koordinate des Hilfsteilchens linear, so läßt sich die Elimination leicht durchführen.

Wir gehen nun wie folgt vor: Zuerst geben wir die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Hilfsteilchen an, eliminieren dann nach Ziffer b des Anhangs die Koordinate des Hilfsteilchens und gewinnen so einen Probekern mit der Wirkungsfunktion S_1. Damit können wir uns das Variationsprinzip in der von FEYNMAN angegebenen Weise mit der Formel (A.11) formuliert denken. Schließlich berechnen wir E_1 und übersetzen den Ausdruck für s in die gewöhnliche Quantenmechanik.

*3. Wahl der Probe-*SCHRÖDINGER*-Gleichung*

Um nicht zu weitschweifig zu werden, betrachten wir hier nur *ein* Hilfsteilchen (Koordinate $\mathfrak{Z}$), an das wir den Schwerpunkt * des Exzitons ankoppeln. Außerdem soll zwischen den beiden Teilchen des Exzitons (Elektron-Defektelektron) eine effektive Wechselwirkung $W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y})$ erfaßt werden. Die Probe-SCHRÖDINGER-Gleichung lautet also:

$$\left(-\frac{1}{2M}\Delta_{\mathfrak{R}}-\frac{1}{2\widetilde{M}}\Delta_{\mathfrak{Z}}-\frac{1}{2M'}\Delta_{\mathfrak{y}}+\frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^2}{2}(\mathfrak{R}-\mathfrak{Z})^2-\frac{3}{2}\widetilde{\omega}+W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y})\right)\psi=E\psi \quad (A$$

und der zugehörige Integralkern ist durch $K_1'(\Xi_t, \mathfrak{Z}_t, \Xi_{t_0}, \mathfrak{Z}_{t_0}; t, t_0) = \int e^{Si} D\Xi\, D\mathfrak{Z}$ mit

$$S_1'=\int_{t_0}^{t}\left(-\frac{M}{2}\dot{\mathfrak{R}}^2-\frac{\widetilde{M}}{2}\dot{\mathfrak{Z}}^2-\frac{M'}{2}\dot{\mathfrak{y}}^2-\frac{\widetilde{M}}{2}\widetilde{\omega}^2(\mathfrak{R}-\mathfrak{Z})_\tau^2-\frac{3}{2}\widetilde{\omega}-W_{\text{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau)\right)d\tau \quad (A$$

gegeben. Wir eliminieren nun aus ihm die Teilchenkoordinate $\mathfrak{Z}$ durch

$$\int\int \psi_1^*(\mathfrak{Z}_t)\, K_1'(\Xi_t, \mathfrak{Z}_t\, \Xi_{t_0}, \mathfrak{Z}_{t_0}; t, t_0)\, \psi_1(\mathfrak{Z}_{t_0})\, d\mathfrak{Z}_t\, d\mathfrak{Z}_{t_0}, \qquad \text{(A.28)}$$

wobei $\psi_1(\mathfrak{Z})$ der Grundzustand des ungekoppelten Oszillators ist. Um Formel (A.8) anwenden zu können, setzen wir

$$b_\lambda=((2\widetilde{M}\widetilde{\omega})^{-\frac{1}{2}}(1/i)\,d/dz_\lambda-i(\widetilde{M}\widetilde{\omega}/2)^{\frac{1}{2}}Z_\lambda); \qquad \lambda=x,y,z, \qquad \text{(A.29)}$$

also $z_\lambda=(1/i)(b_\lambda^+-b_\lambda)(2\widetilde{M}\widetilde{\omega})^{-\frac{1}{2}}$ und haben damit in (A.8) speziell γ durch

$$(1/i)(2\widetilde{M}\widetilde{\omega})^{-\frac{1}{2}}\widetilde{M}\widetilde{\omega}^2\mathfrak{R}$$

* Auf die genauere physikalische Rechtfertigung dieses Ansatzes gehen wir in einer nachfolgenden Arbeit ein.

zu ersetzen. Wir erhalten dann für den Integralkern (A.28)

$$\int e^{S_1(\Xi)}\, D\,\Xi$$

mit

$$S_1 = \int_{t_0}^{t} \left(-\frac{M}{2}\dot{\mathfrak{R}}^2 - \frac{M'}{2}\dot{\mathfrak{Y}}^2 - W_{\mathrm{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau) \right) d\tau - \\ - \frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^2}{2}\int_{t_0}^{t} \mathfrak{R}_\tau^2\, d\tau + \frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^3}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{\tau} \mathfrak{R}_\tau \mathfrak{R}_\sigma\, e^{-\widetilde{\omega}(\tau-\sigma)}\, d\tau\, d\sigma. \qquad \text{(A.30)}^*$$

(Das positive Vorzeichen bei dem Doppelintegral rührt von der Verwendung eines komplexen „Zeit"-Parameters her.)

Beachten wir noch

$$\int_{-\infty}^{t} \mathfrak{R}_\tau^2\, d\tau = \widetilde{\omega}\int_{-\infty}^{t}\int_{\infty}^{\tau} \mathfrak{R}_\tau\, e^{-\widetilde{\omega}(\tau-\sigma)}\, d\tau\, d\sigma$$

und

$$\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{\tau} \ldots e^{-\widetilde{\omega}(\tau-\sigma)} = \tfrac{1}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} \ldots e^{-\widetilde{\omega}|\tau-\sigma|},$$

so erhalten wir schließlich**:

$$S_1 = \int_{t_0}^{t} \left(-\frac{M}{2}\dot{\mathfrak{R}}^2 - \frac{M'}{2}\dot{\mathfrak{Y}}^2 - W_{\mathrm{eff}}(\mathfrak{Y}_\tau) \right) d\tau - \frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^3}{8}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} (\mathfrak{R}_\tau - \mathfrak{R}_\sigma)^2\, e^{-\widetilde{\omega}|\tau-\sigma|}\, d\tau\, d\sigma. \qquad \text{(A.31)}$$

Mit diesem S_1 ist also nach FEYNMAN nun die wahre Energie durch (A.11) zu approximieren.

Wir berechnen zunächst Eigenfunktionen und Eigenwerte der Gl. (A.26), insbesondere also das hier notwendige E_1:

Energie und Wellenfunktion des von $-(1/2M')\Delta_{\mathfrak{Y}} + W_{\mathrm{eff}}(\mathfrak{Y})$ herrührenden Teils können wir (etwa bei einem Oszillator- oder COULOMB-Potential) als bekannt ansehen. Um Energie und Wellenfunktion des zweiten Teils

$$-\frac{1}{2M}\Delta_{\mathfrak{R}} - \frac{1}{2\widetilde{M}}\Delta_{\mathfrak{Y}} + \frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^2}{2}(\mathfrak{R}-\mathfrak{Z})^2 - \frac{3}{2}\widetilde{\omega} \qquad \text{(A.32)}$$

zu berechnen, führen wir die neue Schwerpunktskoordinate $\mathfrak{U} = \mu_1\mathfrak{R} + \mu_2\mathfrak{Z}$ und die neue Relativkoordinate $\mathfrak{V} = \mathfrak{R} - \mathfrak{Z}$ ein und erhalten:

$$-\frac{1}{2\mathfrak{M}}\Delta_{\mathfrak{U}} - \frac{1}{2\mathfrak{M}'}\Delta_{\mathfrak{V}} + \frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^2}{2}V^2 - \frac{3}{2}\widetilde{\omega} \qquad \begin{matrix}\text{mit} & \mathfrak{M} = M + \widetilde{M} \\ \text{und} & 1/\mathfrak{M}' = 1/M + 1/\widetilde{M}.\end{matrix} \qquad \text{(A.33)}$$

---

* Eliminieren wir in (A.28) $\mathfrak{Z}$ statt mit Hilfe von $\psi_1^*(\mathfrak{Z}_t)\,\psi_1(\mathfrak{Z}_{t_0})$ mit Hilfe von $\delta(\mathfrak{Z}_t - \mathfrak{Z}_{t_0})$, was bei Temperaturen $T > 0°$ K nötig ist, so erhalten wir in (A.30) noch als Zusatzglied

$$\frac{\widetilde{M}\widetilde{\omega}^3}{2}\int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{t} \mathfrak{R}_\tau \mathfrak{R}_\sigma\, e^{-\widetilde{\omega}(\tau-\sigma)}\, d\tau\, d\sigma\, e^{-\widetilde{\omega}(t-t_0)} \left(1 - e^{-\widetilde{\omega}(t-t_0)}\right)^{-1} - 3\ln\left(1 - e^{-\widetilde{\omega}(t-t_0)}\right).$$

** Der Vergleich für den Spezialfall des Polarons mit FEYNMANS Formel (20) [Phys. Rev. **97**, 660 (1955)] zeigt, daß FEYNMANS C bzw. ω mit unserem $\widetilde{M}\widetilde{\omega}^3/4$ bzw. $\widetilde{\omega}$ zu identifizieren ist.

Die Lösungen haben die Form $e^{i\,\mathfrak{K}\,\mathfrak{U}}\,\chi_{n_1,n_2,n_3}(\mathfrak{B})$; χ: Oszillatorfunktion; die Energiewerte sind gegeben durch

$$\frac{\mathfrak{K}^2}{2\,\mathfrak{M}}+\left(n_1+n_2+n_3+\frac{3}{2}\right)\widetilde{\omega}\left(\frac{M+\widetilde{M}}{M}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{3}{2}\,\widetilde{\omega}, \tag{A.34}$$

insbesondere der tiefste durch*

$$\widetilde{\omega}\left(\frac{M+\widetilde{M}}{M}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{3}{2}\,\widetilde{\omega}. \tag{A.35}$$

Wir können nun leicht auch die sich hier ergebenden Ausdrücke für s in die Sprache der üblichen Quantenmechanik übersetzen. Dazu schreiben wir $\int e^{S_1}\,D\,\Xi$ in der Form

$$\iint \psi_1^*(\mathfrak{Z}_t)\int e^{S_1'}\,D\,\Xi\,D\,\mathfrak{Z}\,\psi_1(\mathfrak{Z}_{t_0})\,d\,\mathfrak{Z}_t\,d\,\mathfrak{Z}_{t_0} \tag{A.36}$$

mit dem oben eingeführten S_1'.

Alle unsere oben auf S. 344 gemachten Umformungen lassen sich nämlich genau so durchführen, wenn wir beim Einsetzen von (A.36) in (A.14), (A.20) $\int \psi_1^*(\mathfrak{Z}_t)\,d\,\mathfrak{Z}_t$ jeweils ganz nach vorn und $\int \psi_1(\mathfrak{Z}_{t_0})\,d\,\mathfrak{Z}_{t_0}$ ganz nach hinten ziehen. Wir haben dann lediglich in den Ausdrücken (A.17), (A.18) und (A.23) die Funktion $\varphi_1(\Xi, t)$ durch

$$\int \psi_1^*(\mathfrak{Z}_t)\,\varphi_1(\Xi,\mathfrak{Z}_t)\,d\,\mathfrak{Z}_t,$$

bzw. die Funktion $\varphi_1^*(\Xi_{t_0})$ durch $\int \varphi_1^*(\Xi_{t_0},\mathfrak{Z}_{t_0})\,\psi_1(\mathfrak{Z}_{t_0})\,d\,\mathfrak{Z}_{t_0}$ zu ersetzen, worin φ_1 die Lösung des Grundzustandes der SCHRÖDINGER-Gleichung (A.26) ist. Als Endergebnis ergibt sich**:

$$\left.\begin{aligned} &E_0 \leq E_1 - s \qquad \text{mit}\\ &s=\langle \varphi_1^*\,(W_{\text{eff}}-W_0)\,\varphi_1\rangle+\frac{\widetilde{M}\,\widetilde{\omega}^2}{2}\langle \varphi_1^*\,\mathfrak{R}^2\,\varphi_1\rangle-\\ &\quad-\sum_{\mathfrak{w}}\sum_{j}\frac{|\langle \varphi_j^*\,H_{\mathfrak{w}}\,\varphi_1\rangle|^2}{E_1-\omega-E_j}+\frac{\widetilde{M}\,\widetilde{\omega}^3}{2}\sum_{j}\frac{|\langle \varphi_j^*\,\mathfrak{R}\,\varphi_1\rangle|^2}{E_1-\widetilde{\omega}-E_j}. \end{aligned}\right\} \tag{A.37}$$

---

* Für den Spezialfall des Polarons zeigt der Vergleich mit FEYNMANS Formel für E_1 [Phys. Rev. **97**, 660 (1955)], daß FEYNMANS v gerade $=\widetilde{\omega}\,((M+\widetilde{M})/M)^{\frac{1}{2}}$ (mit $M=1$!) ist, was sich auch direkt aus FEYNMANS Definition $v^2=\omega^2+4C/\omega$ (ω mit unserem $\widetilde{\omega}$ zu identifizieren!) unter Beachtung von Fußnote * von S. 347 ergibt.

** Sehen wir von der Relativkoordinate $\mathfrak{Y}$ ab ($W_{\text{eff}}=W_0=0$) und identifizieren $\mathfrak{R}$ mit der Koordinate x des einen Elektrons bei FEYNMAN, so liefert (A.37) gerade die Übersetzung von FEYNMANS Ausdrücken (A, B) in (21). Der Ausdruck

$$A=2^{-\frac{3}{2}}\alpha\int\langle|x_t-x_s|^{-1}\rangle\,e^{-|t-s|}\,d\,s\left(=\sum_{\mathfrak{w}}\sum_{j}\frac{|\langle \varphi_j^*\,H_{\mathfrak{w}}\,\varphi_1\rangle|^2}{E_1-\omega-E_j}\right)$$

ist in diesem Falle sogar identisch mit dem in unserer Arbeit unter (6.4) behandelten. (Vgl. hierzu Fußnote * auf S. 336.)

Schließlich geben wir noch die entsprechende Übersetzung der Zustandssumme (A.11″) an, wobei alle Rechnungen wie eben verlaufen:

$$\sum e^{-E_n\beta}\left(1-e^{-\tilde{\omega}\beta}\right)^3 \prod_{\mathfrak{w}} \left(1-e^{-\omega_{\mathfrak{w}}\beta}\right)^{-1} e^{x_1+x_2}.$$

x_1 hat genau die gleiche Gestalt wie in (A.25′), während x_2 gegeben ist durch

$$\sum_n g_n(\beta)\left\{\beta\frac{\tilde{M}\tilde{\omega}^2}{2}\langle\varphi_n^*\,\mathfrak{R}^2\,\varphi_n\rangle-\sum_m C_{nm}^+\right\}-$$

$$-e^{-\tilde{\omega}\beta}\left(1-e^{-\tilde{\omega}\beta}\right)\sum_n g_n(\beta)\sum_m\{C_{nm}^+ + C_{mn}^-\},$$

wobei

$$C_{nm}^{\pm}=\frac{\tilde{M}\tilde{\omega}^3}{2}\,|\langle\varphi_n^*\,\mathfrak{R}\,\varphi_m\rangle|^2\{\beta/\tilde{\omega}_{nm}+\left(e^{\pm\tilde{\omega}_{nm}\beta}-1\right)/\tilde{\omega}_{nm}^2\}$$

und

$$\tilde{\omega}_{nm}=E_n-E_m-\tilde{\omega}.$$

Anmerkung bei der Korrektur. Durch die freundliche Übersendung eines Sonderdrucks eines Referats von PEKAR [Fortschr. Phys. **4**, 383 (1956)] durch Herrn Dr. G. HÖHLER wurde ich inzwischen darauf aufmerksam, daß PEKAR und KRIWOGLAS (im Druck) die Zustandssumme des *Polarons* ebenfalls nach einem Variationsverfahren bestimmten. Da bei PEKAR nähere Angaben fehlen, war ein Vergleich der beiden Verfahren jedoch noch nicht möglich.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 350—360 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

Über die Lumineszenz der Alkalivanadate

Von
H. Gobrecht und G. Heinsohn

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Oktober 1956)

Die aus einer Alkalikarbonatlösung mit V_2O_5 ohne Zusatz von Aktivatoren präparierten Alkalimetavanadate zeigen mit Ausnahme des Lithiumvanadats unter Ultraviolettanregung eine gelbe bis grüne Lumineszenz. Die Lumineszenzausbeute steigt mit zunehmendem Atomgewicht des Alkali-Ions und erreicht beim CsVO die Helligkeit von gut präparierten Zinkcadmiumsulfiden. Emissions- und Absorptionsspektren, die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute, die Temperaturabhängigkeit der Emissionsbanden, die Erregungsverteilung und das Verhalten unter Elektronenbeschuß werden untersucht. Das Fehlen der Photoleitfähigkeit und der Phosphoreszenz sowie die exponentielle Abklingung mit einer Abklingungskonstanten von $5 \cdot 10^{-5}$ sec deuten auf einen monomolekularen Leuchtmechanismus im Vanadat-Ion hin.

1. Einführung

Unter den anorganischen Leuchtstoffen nimmt die Gruppe von Verbindungen eine Sonderstellung ein, bei welcher die Lumineszenz ohne die Anwesenheit von Aktivatoren zustande kommt. Zu diesen Reinstoffluminophoren gehören hauptsächlich einige Wolframate, Molybdate und Vanadate, ferner einige Uranylverbindungen, die Alkali- und Erdalkalipolysulfide und einige Salze der Seltenen Erden.

Bei den Alkalivanadaten wurde bisher die Lumineszenz des Lithiummetavanadats mit früner Farbe [*9*] gefunden, während von den Vanadaten der zweiten Gruppe des periodischen Systems die Lumineszenzfähigkeit der Verbindungen $Ca(VO_3)_2$ und $Ca_2V_2O_7$ mit roter Farbe [*9*] [*7*], $Sr_2V_2O_7$ mit gelber [*7*], $Ba_2V_2O_7$ mit gelber [*7*], $Mg(VO_3)_2$ mit grüner Farbe bei $-180°$ [*7*], $Zn_3V_2O_8$ mit gelber Farbe [*11*] und $Cd_3V_2O_8$ [*8*] bekannt ist. Von Schloemer [*9*] wird außerdem das Mesothoriumvanadat als gelb lumineszierend angegeben. In zwei neueren Arbeiten von Kotera [*4*] und Kotera und Sekine [*5*] wird die chemische Präparation von Erdalkalisulfaten und -silikaten mit Aktivierung durch V_2O_7-Ionen, der Erdalkalipyrovanadate sowie der Pyrovanadate des Zinks und Cadmiums und deren Lumineszenz beschrieben. Über die Lumineszenzeigenschaften der Vanadate wird in diesen Arbeiten nur wenig angegeben. Als Anregungsquelle wird von Robl [*7*] eine Quarz

analysenlampe benutzt. Rothschild [8] hat die Spektren der Vanadate der zweiten Gruppe des periodischen Systems unter langwelliger UV-Anregung genauer gemessen. Birus [1] weist allgemein auf die kurze Abklingung von 10^{-4} sec der durch kurzwelliges UV, Elektronen- und Röntgenstrahlen anregbaren Wolframate, Molybdate und Vanadate hin. Über den Leuchtmechanismus werden hier Angaben allgemeiner Art im Zusammenhang mit der Lumineszenz der Wolframate und Molybdate gemacht. Danach ist die Lumineszenzfähigkeit von der Gitterstruktur der Stoffe abhängig.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch ein zufälliges Ergebnis veranlaßt, nach welchem mit Vanadiumsalzen versetztes Kaliumchlorid unter ultravioletter Anregung gelb lumineszierte. In weiteren Untersuchungen wurde gefunden, daß auch die anderen Halogenide von Na, K, Rb und Cs, wenn sie mit Vanadiumpentoxyd versetzt werden, mehr oder minder gut lumineszenzfähig sind. Aus der Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Präparationstemperatur, dem Vergleich der Emissionsspektren und anderen Lumineszenzeigenschaften wurde geschlossen, daß die Lumineszenz von den bei der Präparation gebildeten Alkalivanadaten ausgeht. Der Vergleich der Lumineszenzeigenschaften mit denen der mit Vanadiumpentoxyd präparierten Alkalihalogenide bestätigte dieses vollständig.

2. Die Präparation der Alkalivanadate

Die wasserlöslichen Metavanadate des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums wurden aus einer wäßrigen, siedenden Alkalikarbonatlösung durch Zusatz von äquivalenten Mengen V_2O_5 nach der Reaktion

$$Me_2CO_3 + V_2O_5 + H_2O = 2\,MeVO_3 + H_2O + CO_2$$

hergestellt und bei 200 bis 300° C getrocknet. Grünfärbungen der Lösungen, die durch eine partielle Reduktion des Vanadiums entstanden, wurden bei der Herstellung des KVO_3 durch Zugabe der gerade ausreichenden Menge von $KMnO_4$-Lösung beseitigt und bei den anderen Alkalien unberücksichtigt gelassen. Proben der entstandenen Substanzen wurden durch Verkochen mit Quecksilbernitrat und Glühen des rotbraunen, flockigen Niederschlags gravimetrisch, zum Teil außerdem durch Titration als Metavanadate nachgewiesen. Die Schmelzpunkte von KVO_3, $RbVO_3$ und $CsVO_3$ lagen zwischen 470 und 520° C, während auf andere Art hergestellte Cs_3VO_4-Präparate bei 700° C noch nicht geschmolzen waren.

Die nach dieser Methode hergestellten Metavanadate des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums zeigten bei Bestrahlung mit kurz- und langwelligem Ultraviolett eine mehr oder minder starke gelbe bis grüne Fluoreszenz. Die Strahlungsstärken dieser pulverförmigen Leuchtstoffe

wurden unter gleichen Anregungsbedingungen bei Bestrahlung mit der Hg-Linie 366 mμ verglichen. Wie Tabelle 1 zeigt, ergibt sich eine starke Zunahme der Helligkeit der Lumineszenz mit steigendem Atomgewicht des Kations der Vanadate. Die Helligkeit des Cäsiummetavanadates erreicht diejenige bekannter handelsüblicher Zinkcadmiumsulfide.

Tabelle 1. *Die Strahlungsstärke der Lumineszenz der Alkalimetavanadate unter gleicher Anregung mit Hg 366 mμ in relativen Einheiten*

$NaVO_3$	KVO_3	$RbVO_3$	$CsVO_3$	Auer-Chromophan	Auer-Clarophan
5	320	3900	7250	7200	6300

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von Wasser die Helligkeit der Lumineszenz verringert. Es ergab sich für eine sofort nach der Erwärmung auf 400° C gemessene Probe eine Lumineszenzstrahlungsstärke von 100, dagegen für eine in relativ feuchter Zimmeratmosphäre aufbewahrte eine Strahlungsstärke von 88 und für eine völlig mit Wasser befeuchtete Probe eine von 80 relativen Einheiten.

Das ebenso sorgfältig (Lithiumkarbonat mit Vanadiumpentoxyd in CO_2 gesättigtem Wasser) hergestellte und quantitativ analysierte $LiVO_3$ zeigte keine Lumineszenz. In der Literatur ist bisher von den Alkalivanadaten jedoch gerade dieses als lumineszierend bekannt [9]. Leider gibt Schloemer nichts Näheres über die Herstellungsweise seines Präparates an. Es wurden daher weitere Präparationen von Lithiumvanadat nach anderen Methoden unternommen. Dazu wurde eine bestimmte Menge von Li_2CO_3 bzw. LiOH mit V_2O_5 im Verhältnis 3:1 gut durchgemischt und bei 1000° im Quarztiegel etwa 10 min geglüht. Die Betrachtung unter ultravioletter Anregung zeigte, daß das Lithiumvanadat als nicht lumineszenzfähig angesehen werden kann.

3. Die Emissionsspektren

Zur Messung der Emissionsspektren wurden pulverförmige Leuchtstoffschichten mit dem Licht einer Quecksilberhöchstdrucklampe, gefiltert durch Schott-Filter UG 2 und Kupfersulfat, bestrahlt und auf dem Eingangsspalt eines Doppelchromators mit Flintglasprismen abgebildet. Das spektral zerlegte Licht wurde auf eine Photozelle mit Sekundärelektronenvervielfachung (Type RCA 931 A) aufgefangen, der Photostrom wurde mit einem Multiflex-Galvanometer gemessen. Die Meßwerte wurden mit Hilfe einer Vergleichsmessung, die mit einer geeichten Wolframbandlampe durchgeführt wurde, korrigiert. Die spektrale Abhängigkeit der Emission in den Fig. 1 und 2 ist daher in relativen und willkürlichen Einheiten angegeben.

Die Messungen zeigen, daß die Emissionsbanden mit zunehmendem Atomgewicht des Kations nach kürzeren Wellen hin verschoben sind. Die entsprechenden Emissionsbanden liegen bei der Temperatur des

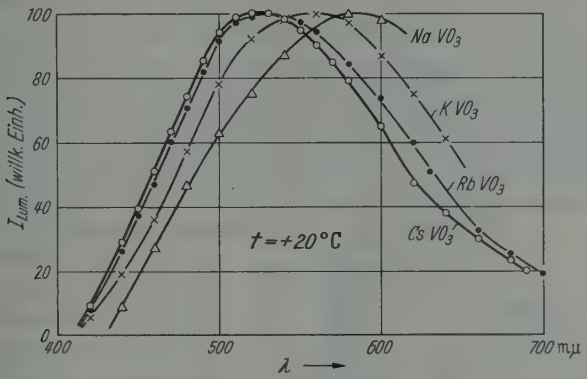


Fig. 1. Die Emissionspektren der Alkalivanadate bei Zimmertemperatur

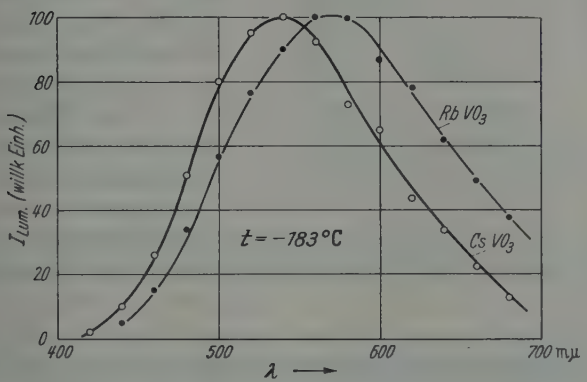


Fig. 2. Die Emissionsspektren des Rubidium- und Cäsiumvanadates bei −183° C

flüssigen Sauerstoffs längerwellig (Fig. 2), zeigen aber auch eine Verschiebung mit zunehmendem Atomgewicht nach dem kurzwelligen Gebiet. Eine wesentliche Verkleinerung der Halbwertsbreite gegenüber den bei

Tabelle 2. *Lumineszenzfarbe und Maxima der Emissionsbanden der Alkalivanadate*

Verbindung	t=20° C		t=−183° C	
	Emissionsfarbe	Emissionsmaximum (mμ)	Emissionsfarbe	Emissionsmaximum (mμ)
$NaVO_3$	gelb	585		
KVO_3	gelb	551	rot	700
$RbVO_3$	gelbgrün	531	gelb	563
$CsVO_3$	grün	524	gelbgrün	539

Zimmertemperatur gemessenen Banden ist nicht vorhanden. In Tabelle 2 sind die Emissionseigenschaften der untersuchten Metavanadate zusammengestellt.

4. Die Erregungsverteilung

Die spektrale Erregungsverteilung, hier definiert als die spektrale Abhängigkeit des Verhältnisses der Emissionsstrahlungsstärke zur auffallenden Strahlungsstärke des anregenden Lichtes, wurde in folgender Weise bestimmt: Das durch einen Quarz-Doppelmonochromator spektral zerlegte ultraviolette Licht einer Xenon-Höchstdrucklampe erregte eine Alkalivanadatschicht. Das Fluoreszenzlicht passierte ein geeignetes Filter, damit etwa gestreutes oder reflektiertes ultraviolettes Licht absorbiert würde, und gelangte auf die Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers, dessen Photostrom ein Maß für die Emissionsstrahlungsstärke darstellte. Die auf den Leuchtstoff fallende UV-Strahlungsstärke wurde durch die experimentelle Bestimmung der spektralen Emissionsverteilung der Lichtquelle und der spektralen Durchlässigkeit des Monochromators ermittelt.

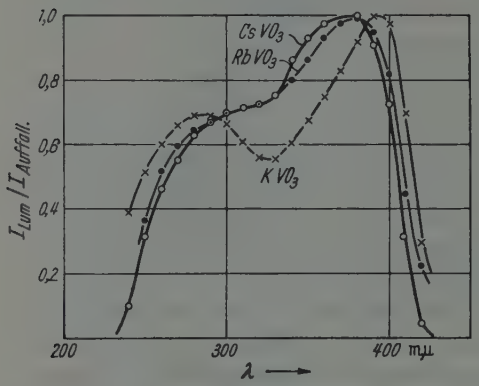


Fig. 3. Die Erregungsverteilung der Alkalivanadate

Die Lumineszenzanregung der Vanadate (Fig. 3) erfolgt in einem Haupterregungsgebiet zwischen 360 und 400 mμ mit einer Verschiebung des Maximums zum Langwelligen von 375 mμ für $CsVO_3$ über 380 mμ für $RbVO_3$ zu 320 mμ für KVO_3, also in der gleichen Richtung, in der sich schon die Emissionsspektren verschoben zeigten, und in einem kurzwelligen Ausläufer, der bis zu 250 mμ reicht.

5. Die Absorptionsspektren

Die in Fig. 4 dargestellten Absorptionsspektren der Alkalivanadate wurden durch Vergleich des Reflexionsvermögens der Leuchtstoffe mit dem von aufgedampftem Magnesiumoxyd gewonnen. Da das Reflexionsvermögen des Magnesiumoxyds zwischen 300 und 400 mμ fast konstant (95 bis 97%) [*10*] verläuft, konnte die spektrale Abhängigkeit der Absorption eines Leuchtstoffes aus dem Verhältnis der Reflexionsintensität des Leuchtstoffes zu der des Magnesiumoxyds bestimmt werden. Zur

Messung der Reflexionsintensitäten wurden pulverförmige Leuchtstoffschichten bzw. die MgO-Schicht mit dem Licht einer Xenon-Höchstdrucklampe (für den langwelligeren Teil mit dem Licht einer Glühlampe) bestrahlt. Die reflektierten Anteile wurden mit dem Doppelmonochromator spektral zerlegt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher gemessen. Die Ergebnisse stimmen befriedigend mit den Messungen der Erregungsverteilung überein. Die Absorptionswerte der Alkalivanadate liegen mit 30 Einheiten bei 418 mμ für KVO_3, 414 mμ für $RbVO_3$ und 411 mμ für $CsVO_3$, während die Werte der Erregungsverteilung bei den entsprechenden Wellenlängen für KVO_3 37%, $RbVO_3$

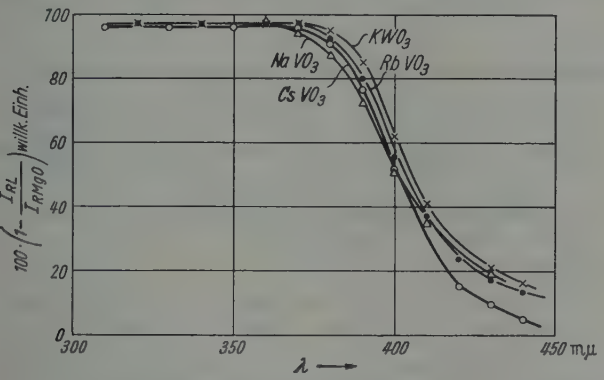


Fig. 4. Die Absorptionsspektren der Alkalivanadate in relativen Einheiten

34% und $CsVO_3$ 32% des Maximalwertes betragen. Eine Struktur im Gebiet unterhalb 370 mμ konnte wegen der dort vorhandenen geringen Reflexion nicht gefunden werden.

6. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur und der Anregungsintensität

Die Abhängigkeit der Quantenausbeute wurde nach einer relativen Methode dadurch ermittelt, daß der Leuchtstoff von einer Quecksilberhochdrucklampe konstanter Lichtintensität mit vorgeschaltetem UG_2-Filter bestrahlt und das Lumineszenzlicht mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers gemessen wurde.

Zur Variation der Temperatur wurden die Leuchtstoffproben in einen Kupferhohlzylinder gebracht, der in seinem unteren Teil wahlweise einen Kupferbolzen oder eine Lötkolbenpatrone aufnehmen konnte. Die erforderliche tiefe Temperatur wurde durch Eintauchen des Kupferbolzens in flüssige Luft erzeugt, die höheren Temperaturen durch die elektrisch geheizte Lötkolbenpatrone. Um eine Verfälschung der Meßergebnisse bei tiefer Temperatur durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit

an der Leuchtstoffprobe zu verhindern, wurde der Kupferhohlzylinder mit einer luftdicht abschließenden Glasplatte versehen. Eine Vereisung oder ein Beschlagen dieser Glasplatte wurde durch einen starken Strom trockener Luft verhindert. Die Temperatur wurde dicht

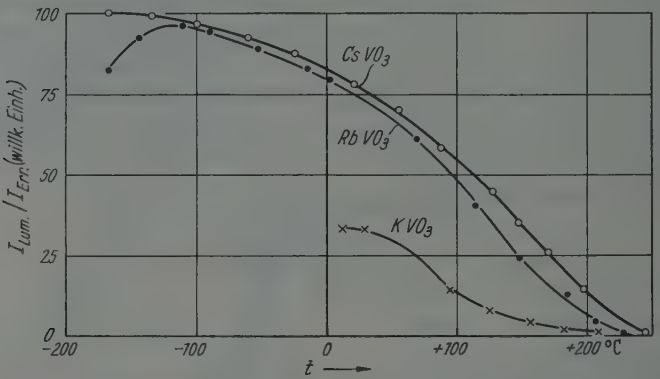


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur für die Alkalivanadate

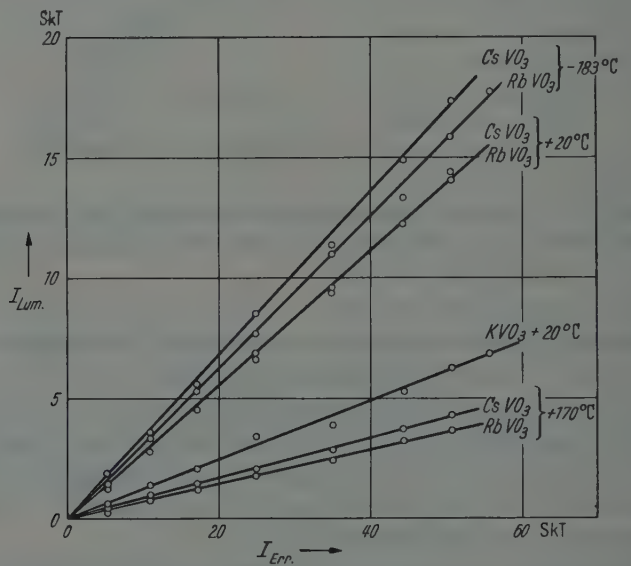


Fig. 6. Die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregungsintensität bei verschiedenen Temperaturen

unterhalb der Leuchtstoffschicht mit einem Thermoelement gemessen. Wie Fig. 5 zeigt, setzt der Abfall der Lumineszenzfähigkeit bei den schwereren Alkalivanadaten erst bei höheren Temperaturen ein. Bei tieferen Temperaturen ist der Abfall der Ausbeute beim $RbVO_3$ und vor allem beim KVO_3 nicht reell, sondern durch die spektrale Verschiebung

der Lumineszenz zum Langwelligeren und durch die begrenzte spektrale Empfindlichkeit des Multipliers zu erklären.

Um festzustellen, ob die Alkalivanadate den RIEHL-Effekt [6] zeigen, wurden auch Messungen bei verschiedenen Anregungsintensitäten und den Temperaturen von -183, $+20$ und $+170°$ durchgeführt. Zur Anregung wurde eine Hg-Hochdrucklampe verwendet, deren auf den Leuchtstoff fallende UV-Intensität durch Variation des Abstandes und der Lampenstromstärke bis zum Verhältnis 1:60 verändert wurde. Die Ergebnisse in Fig. 6 zeigen für die Alkalivanadate auch bei höherer Temperatur die Linearität zwischen der Quantenausbeute und der Anregungsintensität und damit das Fehlen eines RIEHL-Effektes.

7. Abklingmessungen und Messung der Leitfähigkeiten

Die Abklingung des Cäsium- und Rubidiummetavanadates wurde mit einem Topfphosphoroskop bei 3000 Umdrehungen/min gemessen. Die Abklingkonstanten ergeben sich für $RbVO_3$ zu $0{,}45 \pm 0{,}15$ und für $CsVO_3$ zu $0{,}5 \pm 0{,}15 \cdot 10^{-4}$ sec. In einfach logarithmischer Teilung der Ordinate ergibt sich für die Abklingkurve eine Gerade.

Ferner wurden Messungen der Dunkel- und Photoleitfähigkeit an den pulverförmigen Leuchtstoffproben im Vakuum bei 10^{-4} Torr vorgenommen. Die Fläche der Probe betrug 2 cm, die Dicke 0,3 mm und der Anpreßdruck 150 p/cm². Bei einer Spannung von 220 V und einer Anregung mittels einer Hg-Hochdrucklampe mit vorgeschaltetem UG 2-Filter für KVO_3, $RbVO_3$ und $CsVO_3$ ergaben sich Dunkelströme von $10 \cdot 10^{-12}$ und Photoströme von $0{,}2 \cdot 10^{-12}$ Amp. Auffallend ist dagegen der relativ hohe Dunkelstrom von $1500 \cdot 10^{-12}$ und der Photostrom von $5 \cdot 10^{-12}$ Amp. des Natriummetavanadats. Die Meßergebnisse können mit den Ergebnissen der Arbeit von GOBRECHT, HAHN und KÖSEL [3] verglichen werden, da beide an der gleichen Apparatur und unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden. Danach gehören die Vanadate in die Gruppe der Leuchtstoffe mit sehr geringer Photoleitfähigkeit, welche im Einklang mit der festgestellten exponentiellen Abklingung steht.

8. Die Lumineszenz bei Anregung mit Kathodenstrahlen

In Vorversuchen wurde die Lumineszenz der Alkalivanadate bei Anregung mit Kathodenstrahlen gefunden. Um zu quantitativen Ergebnissen zu kommen, wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut, die im wesentlichen aus einem evakuierten Glasgefäß (Vakuum 10^{-6} Torr) und einem Elektronenstrahlsystem mit einer Wolframhaarnadelkathode bestand. Der Leuchtstoff wurde auf eine abnehmbare Glasplatte, welche die Stirnwand des Gefäßes bildete, aufgebracht. Um die Störung der Lumineszenz durch das Kathodenlicht zu vermeiden, wurde der Glas-

zylinder winkelförmig ausgebildet und das Elektronenbündel entsprechend elektrostatisch abgelenkt. Die Lumineszenzfarbe war die gleiche wie bei UV-Anregung; Phosphoreszenz trat nicht auf. Zum Helligkeitsvergleich der Vanadate mit den bekannten Leuchtstoffen wurden diese in kleinen Flecken nebeneinander auf der Glasplatte aufgetragen und gleichzeitig mit dem Elektronenbündel bestrahlt. Es ergab sich, daß das Cäsiumvanadat, das unter den Alkalivanadaten am hellsten lumineszieren, nur $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ der Helligkeit von $ZnSiO_4Mn$, ZnCdSCu oder ZnCdSAg

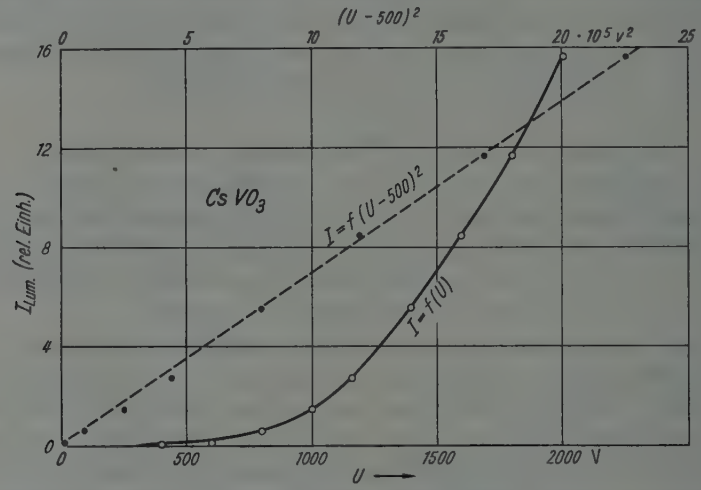


Fig. 7. Die Abhängigkeit der Lumineszenzstrahlungsstärke des Cäsiumvanadats von der anregenden Spannung bei konstanter Elektronenstrahldichte

besitzt, obgleich es bei UV-Anregung etwa genau so hell wie z. B. ZnCdSCu leuchtet. Für das Cäsiumvanadat wurde die Abhängigkeit der Lumineszenzstrahlungsstärke von der anregenden Spannung bei konstanter Stromdichte von etwa 5 $\mu A/cm^2$ aufgenommen (s. Fig. 7). Die Lumineszenzintensität wurde bei etwa 500 V meßbar und folgt innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs einem quadratischen Gesetz. Von Nottingham [6] wurde die Beziehung $L = Q(i)(U - U_0)^2$ angegeben, die mit $U_0 = 500$ V gut erfüllt ist.

9. Diskussion der Meßergebnisse

Auffallend an den Meßergebnissen ist die gesetzmäßige Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften von der Art des Alkali-Ions der Vanadate. Während das Lithiumvanadat nicht lumineszieren, nimmt die Lumineszenzhelligkeit vom Natriumvanadat zum Cäsiumvanadat um drei Größenordnungen zu (Fig. 8a). Eine ähnliche Regelmäßigkeit zeigt sich bei der Lage der Absorptionskanten und bei der Lage der Emissionsbanden, deren Maxima mit steigendem Atomgewicht des Alkali-Ions

zum Blauen verschoben sind (Fig. 8b). Die Meßpunkte in den Fig. 8a und b lassen sich durch geschlossene, monoton steigende Kurven gut miteinander verbinden. Bei der Extrapolation zur Atomnummer des Lithiums mit $Z = 3$ gelangt man in Fig. 8b in das ultrarote Gebiet. Daraus wäre zu schließen, daß das Lithiumvanadat im Ultraroten lumineszziert. Wird dagegen in Fig. 8a im gleichen Sinne extrapoliert, so erscheint die Lumineszenzfähigkeit des Lithiumvanadats sehr unwahrscheinlich, da schon das Natriumvanadat sehr schwach lumineszziert.

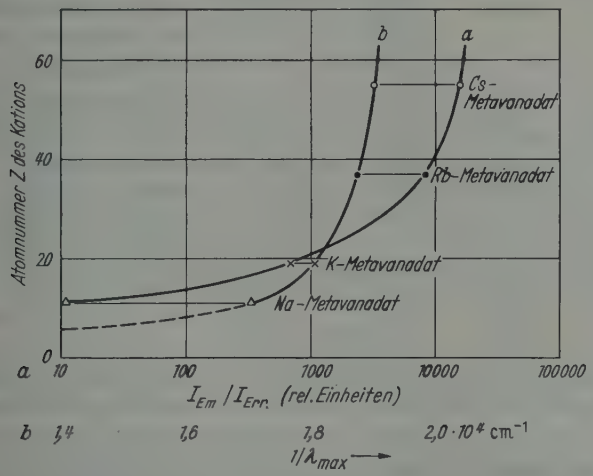


Fig. 8a u. b. a Die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Alkalivanadate von der Atomnummer des Kations (Abszisse in logarithmischer Darstellung). b Die Abhängigkeit des Emissionsbandenmaximums der Alkalivanadate von der Atomnummer des Kations

Die Eigenart der chemischen Präparation und die Tatsache, daß die Alkalivanadate bei der feuchten Präparation ohne jede besondere thermische Behandlung und ohne Zusatz von Aktivatoren sofort lumineszenzfähig werden, läßt bereits darauf schließen, daß sie zu der Gruppe der Reinstoffphosphore gehören. Für diese Einordnung spricht auch die exponentielle Abklingung und das Fehlen des Riehl-Effektes. Diese beiden Eigenschaften und die fehlende Photoleitfähigkeit lassen unbedingt auf einen monomolekularen Leuchtmechanismus schließen.

Selbstverständlich kommt für den Leuchtprozeß nur das Vanadium-Ion in Frage. Man muß annehmen, daß nicht jedes Vanadium-Atom im VO_3-Ion sämtliche fünf freien Elektronen an die umgebenden Sauerstoffatome abgegeben hat, sondern daß bei einigen ein Elektron in der $3d$-Schale verblieben ist. Dies ist um so stärker der Fall, je mehr Elektronen das hinzukommende Alkali-Ion mitbringt. Das eine zurückbleibende Elektron in der $3d$-Schale des Vanadiums verursacht das Dublett $^2D_{3/2,\,5/2}$. Eine Abschätzung ergibt für dieses eine Aufspaltung von nur

einigen Hundert cm^{-1}. Da keine weitere Energiestufe als dieses Dublett für ein Elektron in der $3d$-Schale existiert, muß es sich im Falle der Absorption um einen Übergang zur $4s$-Schale handeln. Man darf sich nicht wundern, daß für diesen Übergang nur eine Energie von 3 eV erforderlich ist. Die Moseley-Geraden zeigen hier eine starke Konkurrenz, welche beim folgenden Element Chrom dazu führt, daß offenbar ein Sprung in der Auffüllung der $3d$-Schale eintritt.

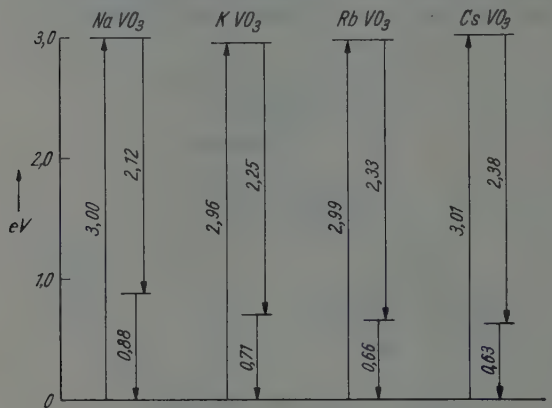


Fig. 9. Termschemen der Lumineszenz der Alkalivanadate

Da die Fluoreszenz erheblich längerwellig ist als die Absorption, muß noch ein Zwischenterm vorhanden sein, über welchen die Emission vor sich geht. Die Alkalivanadate sind farblos, zeigen also im sichtbaren Spektralbereich keine Absorption. Somit muß dieser Zwischenterm in der Nähe des Grundterms liegen, also ein Übergang vom Grundterm zu diesem Zwischenterm durch Licht müßte im nahen Ultrarot liegen (s. Fig. 9). Dieser Zwischenterm ist nicht etwa die obere Energiestufe des Grundtermdubletts, denn sein energetischer Abstand von der unteren Stufe des Grundterms — also von $^2D_{3/2}$ — ist etwa 20mal so groß wie die Grundtermaufspaltung. Vielmehr muß dieses Zwischenniveau ebenfalls eine Energiestufe der $4s$-Schale sein. Durch die elektrischen Felder der umgebenden Ionen sind die Energiestufen stark aufgespalten und durch die Wärmeschwingungen verwaschen. So gibt es breitere Absorptions- und Emissionsbänder, die bei der Temperatur der flüssigen Luft nur wenig schmäler sind, weil es an schützenden Elektronen fehlt, wie sie besonders wirksam bei den Seltenen Erden vorhanden sind.

Literatur

[1] Birus, K.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **20**, 183 (1942). — [2] Dowling, P.H., and J.R. Sewell: J. Appl. Phys. **25**, 228 (1954). — [3] Gobrecht, H., D. Hahn u. H.J. Kösel: Z. Physik **136**, 57 (1953). — [4] Kotera, Y.: J. of Chem. Phys. **23**, 219 (1955). — [5] Kotera, Y., and T. Sekine: Bull. Chem. Soc. Japan **27**, No. 1. — [6] Riehl, N.: Z. techn. Phys. **20**, 152 (1939). — [7] Robl, R.: Z. angew. Chem. **39**, 608 (1926). — [8] Rothschild, S.: Brit. J. Appl. Phys. **1955**, Suppl. No. 4. — [9] Schloemer, A.: J. prakt. Chem. **133**, 51 (1932). — [10] Taylor, A.H.: J. Opt. Soc. Amer. **21**, 776 (1931); **22**, 8 (1932); **24**, 192 (1934). — [11] Weyl, W.A.: Industr. Engng. Chem. **34**, 1035 (1942).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 361—372 (1957)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Messung der Fehlordnungsenergie von Wismut- und Galliumschichten bei tiefer Temperatur*

Von

WILHELM SANDER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. Oktober 1956)

Ein Kalorimeter zur Messung von Wärmetönungen an dünnen Schichten im Bereich tiefer Temperaturen wird beschrieben. Untersucht werden Wismut- und Galliumschichten, die bei abschreckender Kondensation in einem sehr ungeordneten Zustand entstehen und beim Aufwärmen in ein bzw. zwei Umwandlungen kristallisieren. Die dabei gefundenen Umwandlungswärmen betragen für Wismut 1,45 kcal/mol und für Gallium 0,29 kcal/mol und 0,58 kcal/mol. Gleichzeitig wird die zugehörige Widerstandsänderung gemessen; sie verläuft parallel mit der Wärmeentwicklung. Für die Bi-Umwandlung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0,04 eV.

§ 1. Einleitung

Dünne Schichten entstehen beim Aufdampfen auf eine tiefgekühlte Unterlage in einem Zustand hoher Fehlordnung. In zahlreichen Arbeiten des Instituts ist das Verhalten solcher Schichten untersucht worden, besonders im Hinblick auf die Supraleitung[1,2]. Mit steigender Temperatur wird die eingefrorene Fehlordnung wieder ausgeschieden. Das ist durch Widerstandsmessungen, Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen und optische Absorptionsmessungen im einzelnen verfolgt worden[3,4,5].

Diese Untersuchungen sollen durch Messungen der bei der Ausscheidung der Fehlordnung im Bereich tiefer Temperatur auftretenden Wärmetönung ergänzt werden. Die Schwierigkeit solcher Messungen an dünnen Schichten liegt darin, daß die Masse der dabei vorliegenden Substanz weniger als 0,1 mg beträgt. Das ist sehr wenig im Vergleich zur Masse der notwendig vorhandenen Unterlage, die bei einer auftretenden Wärmetönung mit aufgeheizt werden muß.

Am günstigsten liegen die Verhältnisse bei Wismut- und Galliumschichten. Fig. 1 zeigt das Widerstandsverhalten einer Bi-Schicht. Sie

* Über Teile der Arbeit wurde auf den Physikertagungen 1955 (Physikertagung Wiesbaden 1955, S. 114) und 1956 [Phys. Verh. **7**, 173 (1956)] berichtet.

[1] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **131**, 420 (1952).

[2] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

[3] RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

[4] BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

[5] FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

wird nach dem Aufdampfen bei 2 °K supraleitend mit einer Sprungtemperatur von 6 °K, während kompakte Bi-Proben bis herab zu 0,05 °K nicht supraleitend werden. Beim Aufwärmen erfolgt zwischen 15 und 20 °K ein großer irreversibler Widerstandsanstieg. Elektronenbeugungsaufnahmen ergeben unmittelbar nach der Kondensation verwaschene Interferenzen, wie man sie bei Schmelzen findet. Nach erfolgter Umwandlung beobachtet man bei 20 °K recht scharfe Linien des normalen Bi-Gitters.

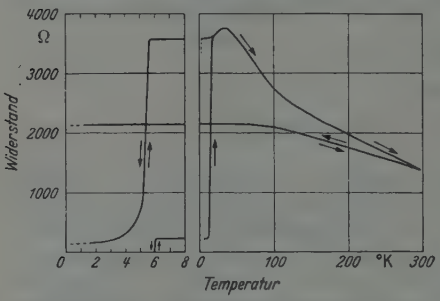


Fig. 1. Verhalten des elektrischen Widerstandes einer Wismutschicht. Dicke 400 Å, Aufdampftemperatur 2 °K. ⇆ Reversible Änderungen; → irreversible Änderungen

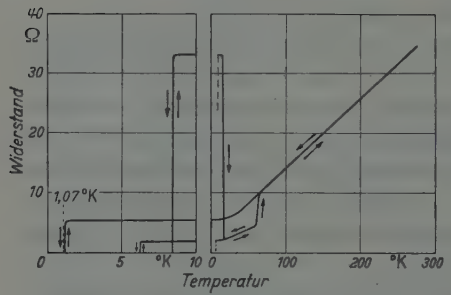


Fig. 2. Verhalten des elektrischen Widerstandes einer Galliumschicht. Dicke 1200 Å, Aufdampftemperatur 4 °K. ⇆ Reversible Änderungen; → irreversible Änderungen

Eine abschreckend kondensierte Ga-Schicht wird nach Fig. 2 bei 8,4 °K supraleitend, während der Sprungpunkt für kompaktes Ga bei 1,07 °K liegt. Bei etwa 20 °K erfolgt ein irreversibler Abfall, zwischen 50 und 60 °K ein irreversibler Anstieg des Widerstandes. Elektronenbeugungsaufnahmen ergeben nach dem Aufdampfen wieder verwaschene Interferenzen. Zwischen 20 und 50 °K beobachtet man scharfe Linien einer neuen kristallinen Modifikation des Galliums. Diese neue Modifikation hat eine Sprungtemperatur der Supraleitung von 6,3 °K. Nach der zweiten Umwandlung zeigen sich die Linien des normalen Galliums.

Bi- und Ga-Schichten liegen also nach dem Aufdampfen in einem besonders stark gestörten Zustand vor, so daß eine recht hohe Fehlordnungsenergie zu erwarten ist. Man hat weiterhin den Vorteil, daß der Übergang in einen gut geordneten kristallinen Zustand in scharfen Umwandlungen schon unterhalb 60 °K erfolgt. Bei diesen tiefen Temperaturen ist die spezifische Wärme des verwendeten Schichtträgers so klein, daß auch eine geringe Energiezufuhr zu einem meßbaren Temperaturanstieg führen kann.

§ 2. Versuchsanordnung

In Fig. 3 sind zwei Schnitte durch den unteren Teil des verwendeten Kühltopfes gezeichnet. Als Schichtträger dient eine dünne Aluminiumfolie, die mit Nylonfäden in einem Kupferrahmen thermisch isoliert auf-

gehängt ist. Dieser Rahmen steht mit dem Wasserstofftank des Kühltopfes in Wärmekontakt. In den Boden des H_2-Tanks sind mehrere konzentrische Zylinder aus Cu-Blech gelötet, um auch unterhalb 14 °K einen guten Wärmeübergang zum festen Wasserstoff zu schaffen. Abschirmbecher auf H_2- und O_2-Temperatur verhindern Wärmezustrahlung von außen. Das Ganze befindet sich in gutem Vakuum.

Durch eine Klammer, die mit einem vakuumdicht durchgeführten Schraubenzieher von außen zu bewegen ist, kann die Trägerfolie fest

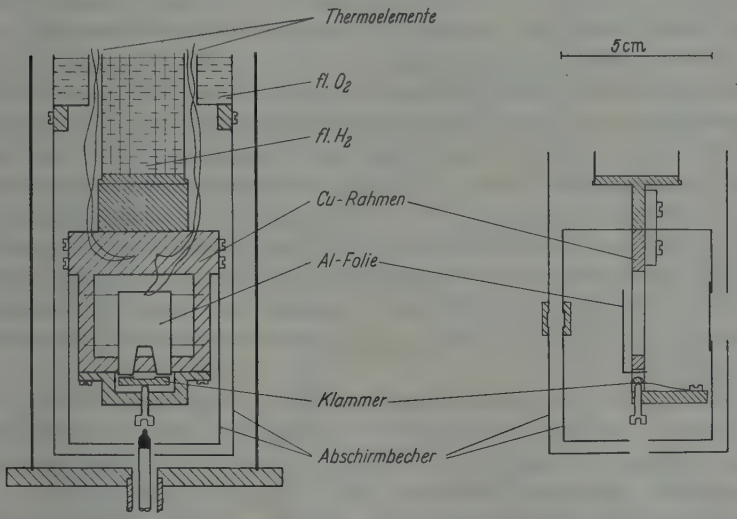


Fig. 3. Anordnung zur Messung von Wärmetönungen an dünnen Schichten bei tiefen Temperaturen

gegen den Cu-Rahmen gedrückt und damit auf dessen Temperatur gebracht werden. Nach Lösen der Klammer ist sie wieder thermisch isoliert.

Die Temperatur der Folie wird mit einem Manganin-Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen zweite Lötstelle auf H_2-Temperatur gehalten wird. Als Meßinstrument dient ein S. & H.-Supergalvanometer. Es wird eine kombinierte Ausschlags- und Kompensationsmethode verwendet; die Kompensationsspannung wird in gleichen Stufen an die zweite, hochohmige Wicklung des Galvanometers gelegt. Der Ausschlag wird mit einem Hellige-Kymographion in 75 cm Entfernung photographisch registriert. Bei dieser Anordnung sind für eine von 20 auf 90 °K steigende Temperatur insgesamt 24 Kompensationsstufen erforderlich, das entspricht einem Ausschlag von 4800 mm. Der Eichfaktor ändert sich dabei von 0,03 °K/mm bei 20 °K auf 0,01 °K/mm bei 90 °K, so daß im gesamten Intervall Temperaturdifferenzen bis zu 0,01 °K abgelesen werden können.

Das Verdampfen der Substanz erfolgt aus einem V-förmig gebogenen Wolframband, das etwa 7 cm von der Folie entfernt ist. Das Band wird unmittelbar vor dem Aufdampfen bei gutem Vakuum sorgfältig ausgeheizt. Die Substanz kann dann nachträglich in Form kleiner, vakuumgeschmolzener Kugeln eingebracht werden. So bleibt der Restgasdruck auch während des Aufdampfens kleiner als 10^{-6} Torr.

§ 3. Meßverfahren und Auswertung

Beim Aufdampfen wird die Temperatur der angekoppelten Folie durch Abpumpen des Wasserstoffs zunächst auf 10 °K erniedrigt. Sie steigt dann infolge der Zustrahlung vom glühenden Wolframband und der freiwerdenden Kondensationswärme auf 12 bis 13 °K an. Nach der Kondensation der Schicht wird die Aufdampföffnung im Abschirmbecher wieder geschlossen und dann der Wärmekontakt zwischen Folie und Rahmen gelöst. Durch Einlassen von warmem Wasserstoffgas in den Tank kann die Temperatur des Rahmens schnell auf 20,4 °K gebracht werden. Sie wird während der Messung dort konstant gehalten.

Die Folie wird nun mit dem sichtbaren Licht einer konstant brennenden Glühlampe bestrahlt und so langsam erwärmt. Ultrarotabsorbierende Filtergläser in den Einstrahlfenstern halten die Umgebungsstrahlung fern.

Fig. 4 zeigt als Beispiel eine Messung an Wismut mit Zusatz von Antimon. Die Temperaturkurve in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung ist zunächst nach unten gekrümmt, da mit steigender Temperatur die spezifische Wärme der Folie zunimmt und auch die Verluste infolge Leitung und Strahlung größer werden. Bei etwa 30 °K beobachtet man jedoch einen erhöhten Temperaturanstieg. Hier geht die Bi-Schicht vom weitgehend ungeordneten Zustand, in dem sie nach dem Aufdampfen vorliegt, in einen kristallinen Zustand über. Die dabei freiwerdende Wärme wird an die Trägerfolie abgegeben und bewirkt deren erhöhten Temperaturzuwachs.

Nach Aufnahme dieser eigentlichen Meßkurve bringt man die Folie erneut auf tiefe Temperatur und bestrahlt sie dann wieder mit gleicher Intensität. Die so erhaltene Vergleichskurve stimmt im Anfang völlig mit der Meßkurve überein. Sie zeigt im Gebiet um 30 °K nun keinen zusätzlichen Temperaturanstieg mehr, da die irreversible Umwandlung bereits beim ersten Aufwärmen erfolgt ist.

Aus diesen beiden Kurven wird die im unteren Teilbild von Fig. 4 aufgetragene Wärmeentwicklung der Schicht berechnet, deren Integration dann die gesamte Umwandlungswärme liefert. Dazu bestimmt man mit Hilfe von Zeitmarken auf dem Registrierpapier den Zuwachs der Meßkurve für gleiche, aufeinanderfolgende Zeitintervalle von je 10 sec. Davon wird der Zuwachs der Vergleichskurve in 10 sec bei gleicher mittlerer

Temperatur abgezogen. Durch diese Differenzbildung erhält man die allein von der Wärmeabgabe der Schicht verursachte Ausschlagsänderung der Temperaturanzeige, da die Zustrahlung von der Lampe konstant ist und die Verluste wegen der gleichen Temperatur bei Meß- und Vergleichskurve übereinstimmen.

Man kann nun die Wärmeentwicklung selbst bestimmen, indem man diese Ausschlagsdifferenz mit der Eichkurve des Thermoelements in °K umrechnet und dann mit der spezifischen Wärme bei der betreffenden Temperatur und der Masse der Al-Folie multipliziert. Es wird jedoch ein anderes Verfahren benutzt, bei dem die registrierten Ausschläge direkt in Energie geeicht werden. Bei verschiedenen Temperaturen zwischen 15 und 90 °K wird die freie Folie mit Lichtimpulsen gleicher Energie bestrahlt; die zugehörigen Ausschlagsänderungen werden gemessen. Die je Impuls zugestrahlte Energie wird bei nur einer Temperatur aus der Thermoelement-Eichkurve und der spezifischen Wärme des Aluminiums berechnet, und zwar bei 90 °K, wo beide Größen am besten bekannt sind. Für eine Al-Folie der Masse 100 mg entspricht z.B. eine Ausschlagsänderung von 1 mm einer Energie von $0{,}96 \cdot 10^{-5}$ cal bei 20 °K und von $10{,}8 \cdot 10^{-5}$ cal bei 90 °K. Die Empfindlichkeit des Kalorimeters nimmt also infolge des Anstiegs der spezifischen Wärme von 20 bis 90 °K etwa um eine Zehnerpotenz ab. Durch Wahl dünnerer Folien läßt sie sich noch verbessern.

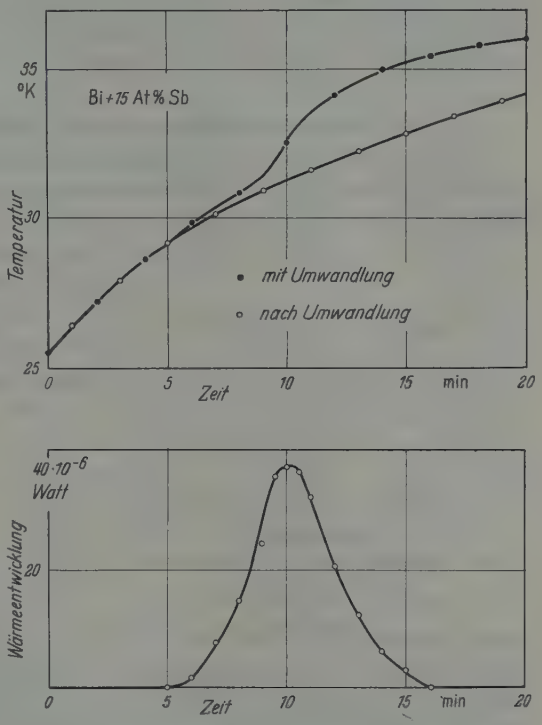


Fig. 4. Zur Messung der Umwandlungswärme. Oberes Teilbild: Aufwärmung einer Bi/Sb-Schicht mit und nach Umwandlung aus dem ungeordneten Zustand. Schichtdicke 2000 Å. Unteres Teilbild: Berechnete Wärmeentwicklung

Um die Umwandlungswärme auf 1 mol der Substanz beziehen zu können, muß die Masse der Schicht bekannt sein. Sie wird aus der Masse

der verdampften Substanz und dem Geometriefaktor des Aufdampfofens berechnet, der durch Wägung bestimmt wird.

Die Genauigkeit des Auswertverfahrens und der Massenbestimmung aus dem Geometriefaktor beträgt je etwa 5%, so daß die Streuung der Resultate an verschiedenen Schichten höchstens 10% sein sollte. Ein weiterer Fehler kann in der Energie-Eichskala vorliegen, er dürfte jedoch nicht größer als 10% sein. Der relative Fehler der angegebenen Mittelwerte ist damit auf jeden Fall kleiner als 20%.

§ 4. Umwandlungswärmen von Wismut und Gallium

In Fig. 5 sind die Umwandlungswärmen verschiedener Bi-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Mehrere gleichartige Meßpunkte bedeuten, daß die Schichten an einem Versuchstage bei

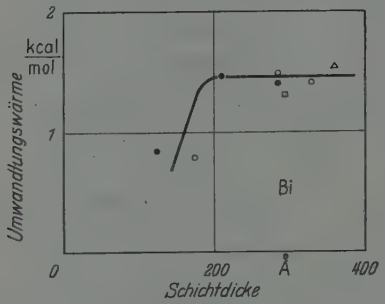


Fig. 5. Umwandlungswärmen von Bi-Schichten verschiedener Dicke

Tabelle 1. *Umwandlung von Bi-Schichten*

Dicke in Å	Umwandlungswärme in kcal/mol	Umwandlungsintervall in °K
125	0,85	22—26
175	0,79	22—28
210	1,47	19—26
285	1,43	17—24
285	1,49	18—25
295	1,32	18—25
330	1,41	17—24
360	1,54	17—23

genau gleicher Geometrie der Anordnung gemessen wurden. Dadurch ergibt sich ein besonders zuverlässiger Vergleich für verschiedene Schichtdicken. Für Schichten von mehr als 200 Å Dicke stimmen die Werte recht gut miteinander überein, der Mittelwert beträgt 1,45 kcal/mol. Bei dünneren Schichten werden erheblich geringere Umwandlungswärmen beobachtet.

In Tabelle 1 sind die Werte der Fig. 4 noch einmal zusammengestellt und durch Angaben über das Temperaturintervall ergänzt, in dem die Umwandlung stattfindet. Dieses Intervall verschiebt sich mit wachsender Schichtdicke nach tieferen Temperaturen. Deswegen konnten Schichten von mehr als 400 Å Dicke nicht gemessen werden, die Umwandlung setzt dann bereits beim Aufdampfen ein.

Durch Zusatz von Antimon kann das Umwandlungsintervall zu höheren Temperaturen verschoben werden[6]. Bei solchen Bi/Sb-Schichten findet man für Schichtdicken bis zu 2000 Å gleichbleibende Umwandlungswärmen.

[6] BARTH, N.: Z. Physik **142**, 58 (1955).

In Tabelle 2a sind die Umwandlungswärmen verschiedener Ga-Schichten für die erste Umwandlung angegeben, die unter Widerstandsabnahme zu der neuen Modifikation führt. Der Mittelwert beträgt 0,29 kcal/mol. Er ist erheblich kleiner als bei der Bi-Umwandlung. Infolgedessen konnten dünnere Schichten als 300 Å nicht mehr gemessen werden. Bei Schichten von mehr als 1000 Å Dicke beginnt die Umwandlung schon beim Aufdampfen, da sich auch hier das Umwandlungsintervall mit steigender Schichtdicke zu tieferen Temperaturen verschiebt. Bei einzelnen Schichten erstreckt sich die Umwandlung auf ein größeres Temperaturintervall; das ist wahrscheinlich auf Mitkondensation von Restgasen zurückzuführen.

Tabelle 2a. *Erste Umwandlung von Ga-Schichten*

Dicke in Å	Umwandlungswärme in kcal/mol	Umwandlungsintervall in °K
320	0,29	20—22
520	0,29	22—27
630	0,28	18—21
690	0,26	19—24
770	0,27	19—23
930	0,31	18—21
950	0,32	18—28

Tabelle 2b gibt die Umwandlungswärmen für die zweite Ga-Umwandlung an, die von der neuen Modifikation unter Widerstandszunahme in das normale Ga-Gitter führt. Der Mittelwert beträgt 0,58 kcal/mol. Es mußten recht große Schichtdicken gewählt werden, da mit steigender Temperatur die Empfindlichkeit des Kalorimeters zurückgeht. Wieder ist die Verschiebung des Umwandlungsintervalls mit der Schichtdicke zu beobachten.

Tabelle 2b. *Zweite Umwandlung von Ga-Schichten*

Dicke in Å	Umwandlungswärme in kcal/mol	Umwandlungsintervall in °K
2720	0,59	49—58
6350	0,56	43—50
7450	0,59	41—49

§ 5. Wärmetönung und Widerstand

Bei den Umwandlungen von Wismut- und Galliumschichten ändert sich nach Fig. 1 und 2 der elektrische Widerstand sehr stark. Es sollte geprüft werden, ob diese Widerstandsänderung denselben zeitlichen Verlauf und dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt wie die Wärmeentwicklung. Dazu wurde bei allen Messungen auch das Widerstandsverhalten an einer Vergleichsschicht untersucht, die gleichzeitig auf eine neben der Al-Folie befindliche Quarzplatte gedampft wurde. Diese Schicht war also unter denselben Bedingungen entstanden und hatte dieselbe Dicke wie die zur Wärmemessung dienende Schicht auf der Al-Folie. Tatsächlich erfolgen die Umwandlungen in beiden Schichten etwa bei derselben Temperatur, doch schienen sich geringe Abweichungen anzudeuten.

Um die Verhältnisse zu klären, wurden in mehreren Fällen Wärmetönung und Widerstandsänderung gleichzeitig an derselben Schicht gemessen. Dazu wurde die Trägerfolie dünn mit isolierendem Einbrennlack

überzogen, darauf wurden Kontaktelektroden aus Gold gedampft, winzige Platinbleche angeklemmt und mit sehr dünnen Zuführungen versehen. Die Folie wird dadurch schwerer und unempfindlicher, so daß man nur qualitative Angaben über den Verlauf der Umwandlung bekommt.

Fig. 6 zeigt das Verhalten einer Ga-Schicht bei der ersten Umwandlung. Die Widerstandsänderung (gestrichelte Kurve) erfolgt etwas vor der Wärmeentwicklung, und zwar liegt das Maximum etwa 1 °K tiefer. Man kann die Abweichung folgendermaßen verstehen: Beim Gallium erfolgt diese Umwandlung unter starker Widerstandsabnahme. Während der Umwandlung liegt in der Schicht ein Gemenge von gut und schlecht leitenden Bereichen vor, die neben- und hintereinandergeschaltet sind. Es bilden sich schon zu Beginn durchgehende Bahnen geringen Widerstandes aus, die den Strom übernehmen. Daher ändert sich der Gesamtwiderstand im Anfang besonders stark. Die Umwandlung der dann noch verbleibenden Bereiche großen Widerstandes trägt zur gesamten Änderung nicht mehr so stark bei.

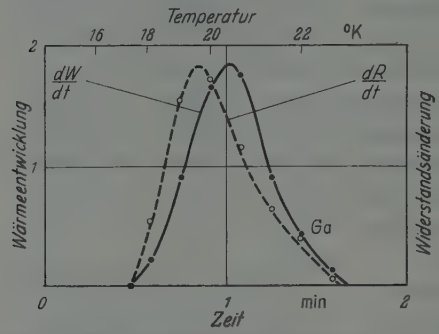


Fig. 6. Wärmeentwicklung und Widerstandsänderung einer Ga-Schicht in willkürlichen Einheiten. Dicke 670 Å

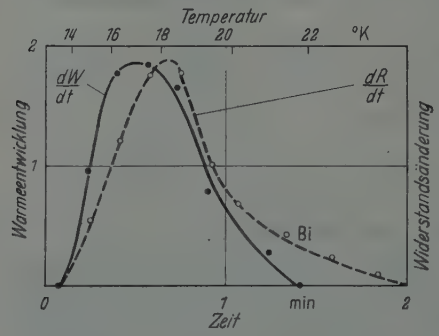


Fig. 7. Wärmeentwicklung und Widerstandsänderung einer Bi-Schicht in willkürlichen Einheiten. Dicke 280 Å

Überträgt man diese Deutung auf das Wismut, dessen Umwandlung unter großer Widerstandszunahme erfolgt, so ist dort das gegenteilige Verhalten zu erwarten. Tatsächlich zeigt Fig. 7, daß beim Bi die Widerstandskurve zu höheren Temperaturen verschoben ist. Es erfolgt auch dann noch eine deutliche Widerstandszunahme, wenn keine Wärmeentwicklung mehr beobachtet wird. Hier wandeln sich noch wenige verbliebene Bereiche geringen Widerstandes um. Sie machen sich energetisch nicht mehr bemerkbar, schließen elektrisch jedoch noch größere Gebiete kurz.

Die beobachteten Abweichungen lassen sich in beiden Fällen auf Parallelschlüsse zurückführen, Widerstandsänderung und Energieabgabe verlaufen also völlig gleichartig.

§ 6. Die Aktivierungsenergie der Wismut-Umwandlung

Bei den Umwandlungen erhält man die Wärmeentwicklung als Funktion der Zeit bei gleichzeitig steigender Temperatur (Fig. 4, 6 und 7). Daraus kann unter bestimmten Annahmen für die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Umwandlungsprozesses eine Aktivierungsenergie berechnet werden. Obwohl der Vorgang wahrscheinlich recht kompliziert ist, soll für die Umwandlungsgeschwindigkeit versuchsweise eine Gleichung angesetzt werden, die für die Ausscheidung gleichartiger Fehlstellen mit gleicher Aktivierungsenergie in einem einstufigen Prozeß üblicherweise benutzt wird:

$$\frac{dn}{dt} = -A \cdot n^r \cdot e^{-E/kT}.$$

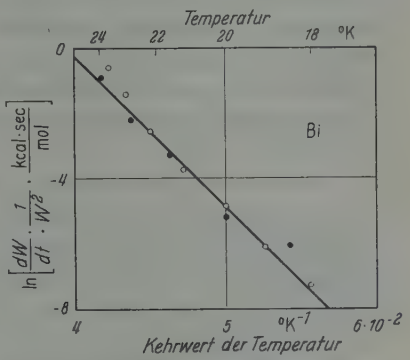


Fig. 8. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Werte für zwei Bi-Schichten etwa gleicher Dicke (290 Å)

Der Faktor A enthält eine exponentielle Abhängigkeit von der Aktivierungsentropie, die für einen gegebenen Prozeß konstant ist, und einen sog. Frequenzfaktor, der im allgemeinen proportional einer niederen Potenz der Temperatur angenommen wird. r ist die Reaktionsordnung. Wird die beobachtete Wärmeentwicklung dW/dt proportional zur Umwandlungsgeschwindigkeit gesetzt, so erhält man

$$\frac{dW}{dt} \sim W(t)^r \cdot e^{-E/kT}.$$

Hierin bedeutet $W(t)$ die zur Zeit t noch vorhandene eingefrorene Energie. Es ist daher $W(t) = W_\infty - \int_{t_0}^{t} \frac{dW}{dt}\, dt$, wo W_∞ die gesamte Umwandlungswärme bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors wird gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt. Bei geeignet gewähltem r muß nun die Auftragung von $\ln\left(\frac{dW}{dt} \cdot \frac{1}{W(t)^r}\right)$ gegen $1/T$ eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie zu entnehmen ist.

In Fig. 8 ist eine solche Auftragung für zwei Bi-Schichten etwa gleicher Dicke gemacht worden. Dabei wurde $r = 2$ angenommen. Die Werte liegen recht gut auf derselben Geraden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 0,04 eV oder 0,9 kcal/mol. Für Auftragungen mit $r = 1$ oder $r = 3$ zeigt der Verlauf der Werte eine deutliche Krümmung, jedoch wären $r = 1{,}5$ und $r = 2{,}5$ noch vertretbar. Das gilt auch für Schichten

anderer Dicke, doch nimmt die Aktivierungsenergie mit wachsender Schichtdicke leicht ab. Auf den Wert von E hat eine andere Wahl von r innerhalb der angegebenen Grenzen kaum Einfluß.

Es muß jedoch betont werden, daß das untersuchte Temperaturintervall nur klein ist und die Meßwerte der Wärmeentwicklung zu Beginn und Ende einer Umwandlung sehr gering und daher besonders unsicher sind. Darum ist es nicht möglich, die Reaktionsordnung r besser zu bestimmen und die genaue Gültigkeit der angesetzten Gleichung zu prüfen. Wir müssen uns auf die Feststellung beschränken, daß die Bi-Umwandlung durch die angesetzte Gleichung mit einer Reaktionsordnung $r = 2$ und einer einheitlichen Aktivierungsenergie $E = 0{,}04$ eV näherungsweise beschrieben werden kann.

§ 7. Diskussion

Bei der Untersuchung der Fehlordnung in festen Körpern ist in zahlreichen Fällen die damit verbundene Energie direkt kalorimetrisch bestimmt worden. Sehr viele Messungen wurden an plastisch verformten Metallen gemacht. Dabei ergaben sich z. B. am Kupfer Wärmetönungen bis zu 30 cal/mol[7]. In jüngster Zeit hat OVERHAUSER Cu-Proben bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit 12 MeV-Deuteronen bestrahlt und die beim Aufwärmen freiwerdende Fehlordnungsenergie gemessen; sie betrug etwa 3 cal/mol[8]. Die eingefrorene Energie der hier untersuchten Wismut- und Galliumschichten ist dagegen weit größer. Durch Aufdampfen auf eine kalte Unterlage läßt sich also eine viel stärkere Fehlordnung erzeugen als durch plastische Deformation oder Beschuß mit schnellen Teilchen.

Die beim Wismut gefundene Umwandlungswärme von 1,45 kcal/mol ist zum Vergleich größer als die Hälfte der Schmelzwärme von 2,65 kcal/mol bei 271 °C. Auch beim Gallium ist die gesamte nach dem Aufdampfen eingefrorene Energie von $(0{,}29 + 0{,}58)$ kcal/mol $= 0{,}87$ kcal/mol größer als die Hälfte der Schmelzwärme von 1,34 kcal/mol bei 29,5 °C. Zusammen mit den Elektronenbeugungsaufnahmen von BUCKEL[4] wird dadurch der Schluß nahegelegt, daß in beiden Fällen nach dem Aufdampfen ein der Schmelze ähnlicher Zustand vorliegt*. Die Verhältnisse entsprechen denen beim Antimon. Auch dort läßt sich durch Aufdampfen ein amorpher Zustand erzeugen, der bei Zimmertemperatur in den kristallinen übergeht[9]. Dabei werden 2,4 kcal/mol frei gegenüber einer Schmelzwärme von 4,8 kcal/mol bei 630 °C.

* Dieser weitgehend ungeordnete Zustand soll im folgenden mit „amorph" bezeichnet werden.

[7] QUINNEY, H., u. G. I. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **163**, 157 (1937).

[8] OVERHAUSER, A. W.: Phys. Rev. **94**, 1551 (1954).

[9] GÖTZBERGER, A.: Z. Physik **142**, 182 (1955).

Die bei 20 °K entstehende neue Ga-Modifikation hat wahrscheinlich eine ähnliche Packung der Atome wie in dem „amorphen", schmelzähnlichen Zustand nach dem Aufdampfen. Dafür spricht die geringe Umwandlungswärme von 0,29 kcal/mol. Ein doppelt so großer Energiebetrag wird erst später bei der Umlagerung in das normale Ga-Gitter frei. Da diese zweite Umwandlung unter Abgabe von Wärme erfolgt, ist die neue Modifikation bei tiefer Temperatur nur metastabil. Beim Wismut existiert dagegen offenbar keine Modifikation mit ähnlicher Konfiguration wie im „amorphen" Zustand. Hier führt die Umwandlung unter Freigabe der vollen Energiedifferenz direkt zum normalen Gitter.

Der nach dem Aufdampfen vorliegende „amorphe" Zustand ist recht homogen. Man findet nämlich (mit Ausnahme sehr dünner Bi-Schichten) innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Umwandlungswärmen für verschiedene Schichtdicken. Die Umwandlungen verlaufen schnell und in einem kleinen Temperaturbereich, sie zeigen ferner in Wärmeentwicklung und Widerstandsänderung völlig gleichartiges Verhalten. Beides wäre bei einer Ausscheidung verschiedener Typen von Fehlstellen nicht so leicht zu verstehen. Man wird daher die Fehlordnung kaum noch durch eine Häufung atomarer Fehlstellen beschreiben.

Die beim Wismut im untersuchten Temperaturgebiet mögliche Darstellung der Umwandlung durch einen Prozeß zweiter Ordnung mit einheitlicher Aktivierungsenergie kann nur eine Näherung sein. Der Vorgang ist sicher komplizierter, man hat eine Keimbildung und ein Wachsen dieser Keime anzunehmen.

Bei sehr dünnen Bi-Schichten findet man nicht die volle Umwandlungswärme. Dampft man auf eine solche bereits umgewandelte Schicht bei tiefer Temperatur eine zweite Schicht, so beobachtet man bei deren Umwandlung eine deutlich über dem zu erwartenden Wert liegende Wärmetönung. Dieser Überschuß entspricht etwa dem bei der Umwandlung der dünnen Schicht fehlenden Betrag. Das kann man so deuten: In sehr dünnen Schichten führt die Umwandlung nur zu kleinen Kristalliten. Diese können nach Aufdampfen neuer Substanz weiterwachsen und sich eventuell zusammenlagern; dabei wird noch Energie frei.

Eine ähnliche Vorstellung kann man auf vorläufige Resultate an Zinnschichten mit Kupferzusatz übertragen. Auch diese Schichten zeigen nach dem Aufdampfen verwaschene Interferenzen und gehen beim Aufwärmen unter scharfem Widerstandsabfall in den kristallinen Zustand des weißen Zinns über[3, 4]. Dabei wird eine Wärmetönung von nur 0,2 kcal/mol beobachtet gegenüber einer Schmelzwärme von 1,7 kcal/mol bei 232 °C. Nach dem Aufdampfen ist vermutlich das Gitter des weißen Zinns schon vorgebildet, die Wärmetönung entspricht dann einem Wachsen und Zusammenlagern dieser kleinsten Kristallite.

Die kalorimetrischen Messungen an dünnen Schichten im Bereich tiefer Temperatur sollen auf andere Metalle ausgedehnt werden, die beim Aufdampfen gleich kristallin, aber mit hoher Konzentration atomarer Fehlstellen entstehen. Hier ist besonders das bei höherer Temperatur schon vielfach untersuchte Kupfer interessant. Ebenso eignet sich die beschriebene Anordnung zur Messung der Fehlordnungsenergie in aufgedampften Salzen, bei denen man den Ausscheidungsprozeß durch optische Absorptionsmessungen verfolgen kann.

Mein Dank gilt Herrn Professor Hilsch für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche fördernde Ratschläge. Herrn Privatdozent Dr. W. Buckel und Herrn Dr. N. Barth danke ich für viele Hinweise und Diskussionen. Für die Durchführung der Arbeit waren Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft wesentlich.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 373—394 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Zur Theorie der Elektronenbremsstrahlung im Gebiete thermischer Elektronengeschwindigkeiten*

Von

Karl Kummerer

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. September 1956)

Der Sommerfeldsche Ausdruck für den gesamten Strahlungsverlust eines Elektronenstroms im Coulomb-Felde einer Punktladung wird in voller Allgemeinheit so umgeformt, daß er sich beliebig auswerten läßt. Für Elektronengeschwindigkeiten im Bereich $v_1 \approx \alpha c$ wird daraus eine Näherung („zweite Näherung") berechnet. Eine allgemeine Fehlerabschätzung ergibt für Frequenzen im Ultraroten eine so große Genauigkeit, daß eine weiter vereinfachte Formel, die „erste Näherung", ausreicht. Diese wird für das Elektronenkontinuum von Hochdruckbögen im fernen Ultrarot numerisch ausgewertet. Wie ein Vergleich zeigt, fehlt bei den Ergebnissen anderer Autoren ein zusätzliches Glied, welches auch vom Standpunkt der ersten Näherung nicht vernachlässigt werden kann.

I. Einleitung

Die Ausstrahlung eines Elektrons im Coulomb-Feld eines geladenen Teilchens ist vielfach, vor allem von Sommerfeld und seinen Mitarbeitern, theoretisch behandelt worden. In diesen Arbeiten werden Spektralbereich und Elektronengeschwindigkeitsbereiche so angenommen, wie sie für das Röntgenkontinuum im ursprünglichen Sinne in Betracht kommen. Die kontinuierliche Emission von Elektronen im Felde von Ionen spielt aber auch in der Theorie der Sternatmosphären und in der Theorie der Gasentladungen eine Rolle. Für diese Elektronenkontinua treffen die bisherigen Annahmen vielfach nicht zu.

Die Ergebnisse der folgenden Rechnungen sollen anwendbar sein auf die Emission von Hg-Hochdruckbögen und die Hochdruckbögen anderer Stoffe im Gebiete der Zehntelmillimeterwellen. Dieses Emissionsspektrum wurde schon 1911 entdeckt, aber erst 1950 von G. Hettner[1] als Elektronenkontinuum erkannt. Für eine erste Überschlagsrechnung hat Hettner die sog. „weiche Näherung" von Sommerfeld zugrunde gelegt[2]. Diese Näherung setzt $v_1 \ll Z \alpha c$ (Bezeichnungen s. unten) voraus. Diese Bedingung ist hier nicht genügend erfüllt.

* Auszug aus einer Münchner Dissertation 1956.

[1] Hettner, G.: Z. Physik **131**, 385 (1952).

[2] Hettner, G.: Z. angew. Phys. **6**, 209 (1954).

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Näherung hergeleitet, welche wesentlich von der „weichen Näherung" abweicht. Ausgangspunkt hierfür ist die Formel für den sog. „gesamten mittleren Strahlungsverlust", wie sie die SOMMERFELDsche Theorie liefert[3]:

$$W = W_\nu \, d\nu = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2}{c^3} \left(\frac{h}{m}\right)^2 \cdot \left(\frac{Z}{\bar{a}}\right)^2 \times \\ \times \frac{d\nu}{(e^{2\pi|n_1|} - 1)\,(1 - e^{-2\pi|n_2|})} \cdot \frac{x_0}{k_1^2} \cdot \frac{d}{dx_0} |F(x_0)|^2 . \tag{1.1}$$

Darin sind e, m, c, h, Z und $d\nu$ die üblichen Bezeichnungen für Elementarladung, Elektronenmasse, Lichtgeschwindigkeit, Wirkungsquantum, Kernladungszahl und Frequenzintervall. Weiterhin kommen noch zusammengesetzte Größen vor mit den Bedeutungen:

$$\bar{a} = \frac{h^2}{m e^2}; \quad n_1 = -i \frac{\alpha c Z}{v_1}; \quad n_2 = -i \frac{\alpha c Z}{v_2}; \quad x_0 = -\frac{4 n_1 n_2}{(n_2 - n_1)^2}, \tag{1.2}$$

worin α die Feinstrukturkonstante, v_1 bzw. v_2 die Elektronengeschwindigkeit im Anfangs- bzw. Endzustand; k_1 ist die Wellenzahl des einfallenden Elektrons. Schließlich bedeutet

$$F(x_0) = F(-n_1, -n_2, 1; x_0) \tag{1.3}$$

die hypergeometrische Funktion mit den angegebenen 4 Argumenten[4].

Die Formel für W ist vom Standpunkt der Matrixelemente ohne Vernachlässigungen ermittelt und gilt daher streng, sofern man sich auf Dipolstrahlung und auf Elektronen mit nichtrelativistischer Anfangsgeschwindigkeit beschränkt. Sie liefert für die Elektronenstromdichte 1 (1 Elektron pro Zeit- und Flächeneinheit) und für die vorgegebene Anfangsgeschwindigkeit die im Mittel nach allen Richtungen und für alle Polarisationsrichtungen ausgesandte Energie. Wir werden im folgenden meist die auf die Frequenzeinheit bezogene Größe W_ν verwenden.

Die Strahlungsverlustformel (1.1) enthält die Ableitung des Absolutquadrates einer hypergeometrischen Funktion und ist nur unter speziellen Annahmen numerisch auszuwerten. Diese Annahmen über die äußeren Bedingungen sind für die Rechnungen in dieser Arbeit:

1. Die Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen sei nicht klein gegen αc, aber sehr viel kleiner als c.

[3] SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien II, 2. Aufl. Braunschweig 1944, VII, § 5, Formel (12) [in Formel (12) wurde der Faktor $8\pi/3$ vergessen!]. — SOMMERFELD, A., u. A.W. MAUE: Ann. Phys. (5) **23**, 589, 935 (1935).

[4] Literatur zur hypergeometrischen Funktion: KLEIN, F.: Vorlesungen über die hypergeometrische Funktion. Berlin: Springer 1933. — MAGNUS-OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik. Berlin: Springer 1948. — LENSE, J.: Reihenentwicklungen in der mathematischen Physik. Berlin 1953.

2. Für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den einfach geladenen Ionen ($Z=1$) wird COULOMBsches Potential angenommen. Die Elektronen dringen also nicht in die Atomhülle ein, es kommen keine „Tauchbahnen" vor.

3. Es sollen Wechselwirkungsprozesse betrachtet werden, bei denen nur ein geringer Bruchteil (Größenordnung 1%) der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen in Strahlung übergeht.

II. Allgemeine mathematische Auswertung der SOMMERFELD-Formel

a) Vorbereitungen. Die Bezeichnungen n_1, n_2, x_0 nach (1.2) werden ersetzt durch a, b und x in folgender Weise:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= -ia \quad \text{mit} \quad a = \frac{\alpha c Z}{v_1}, \\ n_2 &= -ib \quad \text{mit} \quad b = \frac{\alpha c Z}{v_2}, \\ x_0 = x &= -\frac{4ba}{(b-a)^2} = -\frac{4v_1 v_2}{(v_1 - v_2)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{2.1}$$

Diese neuen Definitionen sowie der Wert von $\bar{a}$ nach (1.2) und die Wellenzahl $k_1 = 2\pi m v_1/h$ werden in die SOMMERFELD-Formel (1.1) eingesetzt und weiterhin die Abkürzungen L bzw. M eingeführt:

$$W_\nu = \frac{32\pi Z^2 e^6}{3c^3 m^2 v_1^2} \cdot L = \frac{32\pi e^6}{3m^2 \alpha^2 c^5} \cdot M \tag{2.2}$$

mit

$$L = \frac{\pi^2 x}{(e^{2\pi a} - 1)(1 - e^{-2\pi b})} \cdot \frac{d}{dx} |F(x)|^2, \tag{2.3}$$

$$M = a^2 L \tag{2.4}$$

und

$$F(x) = F(ia, ib, 1; x). \tag{2.5}$$

Die Größe M enthält alle von v_1 und v_2 abhängigen Glieder in (2.2). Die mathematische Behandlung der Formel (2.2) konzentriert sich auf die hypergeometrische Funktion $F(x)$. Das Argument x durchläuft nach (2.1) wegen $0 \leq v_2 \leq v_1$ das Intervall:

$$0 \cdots x \cdots -\infty. \tag{2.6}$$

Die hypergeometrische Reihe $F(x)$ konvergiert aber nur für $|x| < 1$.

b) Umformung des von der hypergeometrischen Funktion abhängigen Anteils. Dieser ist nach Formel (2.3):

$$G = \frac{d}{dx} |F(x)|^2. \tag{2.7}$$

Mit der konjugiert komplexen Funktion $F^*(x)$ schreibt sich das Quadrat des Absolutbetrages von $F(x)$:

$$|F(x)|^2 = F(x) \cdot F^*(x) \tag{2.8}$$

und die Ableitung nach x wird:

$$G = F'(x) \cdot F^*(x) + F(x) \cdot F^{*\prime}(x). \tag{2.9}$$

Für die Ableitung der hypergeometrischen Funktion gilt allgemein:

$$\frac{d}{dx} F(\alpha, \beta, \gamma; x) = \frac{\alpha\beta}{\gamma} F(\alpha+1, \beta+1, \gamma+1; x). \tag{2.10}$$

Außerdem ist der konjugiert komplexe Wert der hypergeometrischen Funktion gleich der Funktion der konjugiert komplexen Argumente. Daraus folgt:

$$F^{*\prime}(x) = F'^*(x). \tag{2.11}$$

Weiterhin wird eingeführt:

$$H = F(x) \cdot F^{*\prime}(x) \quad \text{und} \quad H^* = F^*(x) \cdot F'(x), \tag{2.12}$$

also

$$G = H + H^* = 2Re(H). \tag{2.13}$$

c) Berechnung der Größe H. Nach (2.12) ist H ein Produkt zweier hypergeometrischer Funktionen. In $F(x)$ und $F^{*\prime}(x)$ wird der Übergang vom Argument x zum Argument $\frac{1}{1-x}$ durchgeführt. Diese analytische Fortsetzung lautet z.B. für $F(x) = F(ia, ib, 1; x)$[5]:

$$\left.\begin{aligned} F(x) &= (1-x)^{-ia} \times \\ &\times \frac{\Gamma[i(b-a)]}{\Gamma(ib) \cdot \Gamma(1-ia)} \cdot F\left[ia, 1-ib, 1-i(b-a); \frac{1}{1-x}\right] + \\ &+ (1-x)^{-ib} \cdot \frac{\Gamma[-i(b-a)]}{\Gamma(ia)\,\Gamma(1-ib)} \cdot F\left[ib, 1-ia, 1+i(b-a); \frac{1}{1-x}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{2.14}$$

Die Umformung für $F^{*\prime}(x)$ ist analog. Die von $\frac{1}{1-x}$ abhängigen hypergeometrischen Reihen konvergieren im ganzen, nach (2.6) in Frage stehenden x-Bereich mit Ausnahme des hier unwichtigen Wertes $x=0$. Die Konvergenz ist um so besser, je größer $|x|$ ist. Die Produktbildung $F(x) \cdot F^{*\prime}(x)$ liefert für H:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4, \tag{2.15}$$

[5] MAGNUS-OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, S. 13.

worin

$$\left.\begin{aligned} H_1 &= -\frac{ab}{1-x}\cdot \Gamma_1 \cdot F_1 \\ H_2 &= -\frac{ab}{1-x}\,\Gamma_2 \cdot F_2 \\ H_3 &= -\frac{ab}{1-x}(1-x)^{i(b-a)}\cdot \Gamma_3 \cdot F_3 \\ H_4 &= -\frac{ab}{1-x}(1-x)^{-i(b-a)}\,\Gamma_4 \cdot F_4. \end{aligned}\right\} \tag{2.16}$$

Die in der Formelgruppe (2.16) vorkommenden Größen Γ_ν sind Abkürzungen für Produkte von Gammafunktionen, z.B.:

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_1 &= \frac{\Gamma[i(b-a)]\cdot\Gamma[-i(b-a)]}{\Gamma(ib)\cdot\Gamma(1-ib)\cdot\Gamma(1+ia)\cdot\Gamma(1-ia)} \\ \Gamma_3 &= \frac{\{\Gamma[i(b-a)]\}^2}{\Gamma(ib)\cdot\Gamma(1+ib)\cdot[\Gamma(1-ia)]^2}, \end{aligned}\right\} \tag{2.17}$$

während die Symbole F_ν Produkte von je zwei hypergeometrischen Funktionen bedeuten, z.B.:

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= F\left[ia, 1-ib, 1-i(b-a); \frac{1}{1-x}\right]\times \\ &\qquad \times F\left[1-ia, 1+ib, 1+i(b-a); \frac{1}{1-x}\right] \\ F_3 &= F\left[ia, 1-ib, 1-i(b-a); \frac{1}{1-x}\right]\times \\ &\qquad \times F\left[1-ib, 1+ia, 1-i(b-a); \frac{1}{1-x}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{2.18}$$

Wenn man alle Funktionen Γ_ν und F_ν anschreibt, sieht man, daß in den Formelpaaren

$$\Gamma_1 \text{ und } \Gamma_2, \qquad \Gamma_3 \text{ und } \Gamma_4$$
$$F_1 \text{ und } F_2, \qquad F_3 \text{ und } F_4$$

jeweils die Größen a und b miteinander vertauscht sind. Diese Symmetrie gilt weiterhin auch für

$$H_1 \text{ und } H_2, \qquad H_3 \text{ und } H_4.$$

Man braucht somit nur H_1 bzw. H_3 zu berechnen und erhält daraus dann H_2 bzw. H_4 durch Vertauschen von a und b.

d) Berechnung der Funktionen Γ_1 und Γ_3. Mit den Funktionalgleichungen der Gammafunktion bekommt man aus (2.17):

$$\Gamma_1 = \frac{i\cdot \mathfrak{Sin}\,\pi b\cdot \mathfrak{Sin}\,\pi a}{\pi a(b-a)\,\mathfrak{Sin}\,[\pi(b-a)]}. \tag{2.19}$$

Da a und b reell sind, ist Γ_1 rein imaginär. Γ_3 wird zu:

$$\Gamma_3 = \frac{i}{a^2 b} \cdot \left\{ \frac{\Gamma[i(b-a)]}{\Gamma(ib)\,\Gamma(-ia)} \right\}^2 . \tag{2.20}$$

Das Quadrat der geschweiften Klammer in (2.20) ist eine komplexe Zahl:

$$\left\{ \frac{\Gamma[i(b-a)]}{\Gamma(ib)\cdot\Gamma(-ia)} \right\}^2 = \gamma' + i\gamma'' = |\gamma' + i\gamma''| \cdot e^{i\bar{\gamma}} \tag{2.21}$$

mit

$$\bar{\gamma} = \operatorname{arc}(\gamma' + i\gamma'') .$$

Während $\bar{\gamma}$ nur numerisch berechnet oder für einen bestimmten Bereich durch eine Näherungsformel dargestellt werden kann, ist der Absolutbetrag $|\gamma' + i\gamma''|$ im vorliegenden Fall geschlossen auswertbar. Mit der allgemeingültigen Beziehung

$$|\Gamma(iy)|^2 = \frac{\pi}{y \cdot \operatorname{Sin} \pi y} \tag{2.22}$$

folgt aus (2.21):

$$|\gamma' + i\gamma''| = \frac{ab \operatorname{Sin} \pi b \cdot \operatorname{Sin} \pi a}{\pi(b-a) \operatorname{Sin}[\pi(b-a)]} . \tag{2.23}$$

In der dritten Gl. (2.16) für H_3 kommt neben Γ_3 noch die komplexe Größe $(1-x)^{i(b-a)}$ vor:

$$(1-x)^{i(b-a)} = e^{i(b-a)\ln(1-x)} . \tag{2.24}$$

Wird nun (2.21) und (2.23) in (2.20) eingesetzt und dann mit (2.24) multipliziert, so ergibt sich:

$$(1-x)^{i(b-a)} \cdot \Gamma_3 = -\frac{\operatorname{Sin} \pi b \cdot \operatorname{Sin} \pi a}{\pi a (b-a) \operatorname{Sin}[\pi(b-a)]} (\sin\eta - i\cos\eta) , \tag{2.25}$$

worin

$$\eta = \bar{\gamma} + (b-a)\ln(1-x).$$

e) Formulierung der Größe L. Nach (2.13) brauchen wir nicht H selbst, sondern nur den Realteil von H. Dieser setzt sich entsprechend (2.15) zusammen aus den Realteilen der H_ν. Für die weitere Rechnung ist die Zerlegung der Funktionen F_ν in Real- und Imaginärteil nötig:

$$F_\nu = F_\nu' + i F_\nu'' \qquad \text{für} \qquad \nu = 1, 2, 3, 4 . \tag{2.26}$$

$Re(H_1)$ wird nach (2.16) und (2.19):

$$Re(H_1) = \frac{b}{1-x} \cdot \frac{\operatorname{Sin} \pi b \cdot \operatorname{Sin} \pi a}{\pi(b-a) \cdot \operatorname{Sin}[\pi(b-a)]} \cdot F_1'' . \tag{2.27}$$

$Re(H_2)$ bekommt man durch Vertauschen von a und b in (2.27). F_1'' geht dabei in F_2'' über.

$Re(H_3)$ ergibt sich aus der dritten Gl. (2.16) mit (2.25) zu:

$$Re(H_3) = \frac{b}{1-x} \cdot \frac{\operatorname{Sin} \pi b \cdot \operatorname{Sin} \pi a}{\pi(b-a) \cdot \operatorname{Sin}[\pi(b-a)]} \cdot (F_3' \sin\eta + F_3'' \cos\eta) . \tag{2.28}$$

Vertauschen von a und b* sowie von F_3 und F_4 liefert $Re(H_4)$. Aus den 4 Realteilen $Re(H_\nu)$ erhält man nach Formel (2.13) den Ausdruck G. Darin werden zunächst die hyperbolischen Sinusfaktoren durch e-Funktionen ausgedrückt und hierauf die Größe L nach (2.3) ermittelt:

$$L = \frac{\pi x}{1-x} \frac{1}{(b-a)\,(1-e^{-2\pi(b-a)})} \left\{ \begin{matrix} (b F_1'' + a F_2'') + (b F_3' - a F_4') \sin\eta + \\ (b F_3'' + a F_4'') \cos\eta . \end{matrix} \right\} \quad (2.29)$$

Für das Argument η führt (2.25) mit (2.21) zu der Darstellung:

$$\eta = 2\{\arg\Gamma[i(b-a)] - \arg\Gamma(ib) + \arg\Gamma(+ia)\} + (b-a)\ln(1-x). \quad (2.30)$$

Aus L bekommt man nach (2.2) den gesamten Strahlungsverlust W_ν durch Hinzufügen einiger Faktoren. Gl. (2.29) gibt also eine strenge mathematische Auswertung der Ausgangsformel (1.1). Das Ergebnis konvergiert für alle x. Zur numerischen Berechnung von L-Werten müssen für die Funktionen F_ν' und F_ν'' aus (2.18) und den dazu analogen Formeln Näherungen mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden. η ist punktweise zu berechnen oder ebenfalls durch eine Näherungsformel darzustellen.

III. Die Strahlungsverlustformel in zweiter Näherung

a) Zerlegung der Produkte F_ν. In der Endformel (2.29) für L sind die Real- und Imaginärteile der F_ν enthalten. Die F_ν hängen nach (2.18) mit hypergeometrischen Funktionen $F_{\nu\mu}$ zusammen wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= F_{11} \cdot F_{12} \\ F_2 &= F_{21} \cdot F_{22} \\ F_3 &= F_{31} \cdot F_{32} \\ F_4 &= F_{41} \cdot F_{42} . \end{aligned}\right\} \quad (3.1)$$

Die $F_{\nu\mu}$ werden in Real- und Imaginärteile zerlegt:

$$F_{\nu\mu} = F_{\nu\mu}' + i F_{\nu\mu}''. \quad (3.2)$$

Die Zerlegung der F_ν in (3.1) führt damit zu:

$$\left.\begin{aligned} F_1'' &= F_{11}' \cdot F_{12}'' + F_{11}'' \cdot F_{12}' \\ F_2'' &= F_{21}' \cdot F_{22}'' + F_{21}'' \cdot F_{22}' \\ F_3' &= F_{31}' \cdot F_{32}' - F_{31}'' \cdot F_{32}'' \\ F_4' &= F_{41}' \cdot F_{42}' - F_{41}'' \cdot F_{42}'' \\ F_3'' &= F_{31}' \cdot F_{32}'' + F_{31}'' \cdot F_{32}' \\ F_4'' &= F_{41}' \cdot F_{42}'' + F_{41}'' \cdot F_{42}' . \end{aligned}\right\} \quad (3.3)$$

* η vertauscht dabei das Vorzeichen.

Für die hypergeometrischen Funktionen $F_{\nu\mu}$ in (3.1) gilt:

$$\left.\begin{aligned} F_{11} &= F_{31} = F\left[ia, 1-ib, 1-i(b-a); \frac{1}{1-x}\right] \\ F_{12} &= F_{42} = F\left[1-ia, 1+ib, 1+i(b-a); \frac{1}{1-x}\right] \\ F_{21} &= F_{41} = F\left[ib, 1-ia, 1+i(b-a); \frac{1}{1-x}\right] \\ F_{22} &= F_{32} = F\left[1-ib, 1+ia, 1-i(b-a); \frac{1}{1-x}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{3.4}$$

Ihre allgemeine Reihendarstellung lautet beispielsweise:

$$F_{11} = F_{31} = 1 + \frac{ia(1-ib)}{1-i(b-a)} \frac{1}{1!} \frac{1}{1-x} + \cdots. \tag{3.5}$$

Die Zerlegung von (3.5) liefert die zugehörigen Real- und Imaginärteile:

$$\left.\begin{aligned} F'_{11} = F'_{31} &= 1 + \frac{a^2}{1+(b-a)^2} \cdot \frac{1}{1-x} + \cdots \\ F''_{11} = F''_{31} &= a \frac{1+b(b-a)}{1+(b-a)^2} \cdot \frac{1}{1-x} + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{3.6}$$

b) Die Funktionen $F'_{\nu\mu}$ und $F''_{\nu\mu}$ sind nur als Näherungen verwendbar. Die unendlichen Reihen, z.B. (3.6), müssen abgebrochen werden. Die Produkte F'_ν und F''_ν in (3.3) sollen in zweiter Näherung berechnet werden, also einschließlich des Potenzgliedes $\left(\frac{1}{1-x}\right)^1$. Es genügt, für die Funktionen $F'_{\nu\mu}$, $F''_{\nu\mu}$ solche Näherungen zu verwenden, welche die F'_ν und F''_ν in zweiter Näherung ergeben. So sind in der ersten Gl. (3.3) für F''_1 die Größen F'_{11} und F'_{12} nur in erster Näherung nötig; von F''_{11} und F''_{12} dagegen braucht man die zweite Näherung. Die Zerlegung lautet mit neu eingeführten Symbolen für Näherungsausdruck und Restglied:

$$\left.\begin{aligned} F'_{11} &= (F'_{11})_1 + \Delta_1 F'_{11} = F'_{31}, \\ F'_{12} &= (F'_{12})_1 + \Delta_1 F'_{12} = F'_{42}, \\ F''_{11} &= (F''_{11})_2 + \Delta_2 F''_{11} = F''_{31}, \\ F''_{12} &= (F''_{12})_2 + \Delta_2 F''_{12} = F''_{42}. \end{aligned}\right\} \tag{3.7}$$

Die Indizes 1 bzw. 2 nach den Klammern und bei Δ deuten die erste bzw. zweite Näherung an. Die weiteren 5 Gleichungen in (3.3) werden analog behandelt. Dabei zeigt sich schließlich, daß von allen vorkommenden $F'_{\nu\mu}$, $F''_{\nu\mu}$ sowohl die ersten als auch die zweiten Näherungen

benötigt werden. Die zweiten Näherungen lauten:

$$\left.\begin{aligned}
(F_{11}')_2 &= 1 + \frac{a^2}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x} & (F_{11}'')_2 &= a\,\frac{1+b(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_{12}')_2 &= 1 + \frac{1+ab+(b-a)^2}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x} & (F_{12}'')_2 &= -\frac{ab(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_{21}')_2 &= 1 + \frac{b^2}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x} & (F_{21}'')_2 &= b\cdot\frac{1-a(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_{22}')_2 &= 1 + \frac{1+ab+(b-a)^2}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x} & (F_{22}'')_2 &= \frac{ab(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\,.
\end{aligned}\right\} \quad (3.8)$$

Daraus folgen für die ersten Näherungen die Werte 1 bzw. 0.

c) Formulierung von L. Der strenge Wert der Funktionen F_ν', F_ν'' sei in den Wert der zweiten Näherung und ein Restglied zerlegt nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{aligned} F_\nu' &= (F_\nu')_2 + \Delta F_\nu',\\ F_\nu'' &= (F_\nu'')_2 + \Delta F_\nu''. \end{aligned}\right\} \quad (3.9)$$

Die Gln. (3.3) liefern mit den Werten aus (3.8) die gesuchten Näherungen:

$$\left.\begin{aligned}
(F_1'')_2 &= \frac{a}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_2'')_2 &= \frac{b}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_3')_2 &= 1 + \frac{1+a^2+ab+(b-a)^2}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_4')_2 &= 1 + \frac{1+b^2+ab+(b-a)^2}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_3'')_2 &= \frac{a+2ab(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\\
(F_4'')_2 &= \frac{b-2ab(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x}\,.
\end{aligned}\right\} \quad (3.10)$$

Diese werden in (2.29) eingesetzt mit dem Ergebnis:

$$\left.\begin{aligned}
L = \frac{\pi x}{1-x}\cdot\frac{1}{(b-a)\,[1-e^{-2\pi(b-a)}]}\times\\
\times\left\{(b-a)\sin\eta + \frac{1}{1-x}\left[\frac{2ab}{1+(b-a)^2} + 2ab\cos\eta + (b-a)\sin\eta\right]\right\}.
\end{aligned}\right\} \quad (3.11)$$

d) Fehlerabschätzung für L. Zuerst seien die Restglieder $\Delta F_{\nu\mu}$ der hypergeometrischen Reihen $F_{\nu\mu}$ hergeleitet. Letztere sind nach (3.4) alle vom Typus:

$$\left.\begin{aligned}
F_{\nu\mu} = F\left[\alpha,\beta,\gamma;\frac{1}{1-x}\right] = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma\cdot 1}\cdot\frac{1}{1-x} +\\
+\frac{\alpha\beta}{\gamma\cdot 1}\cdot\frac{(\alpha+1)(\beta+1)}{(\gamma+1)\cdot 2}\cdot\left(\frac{1}{1-x}\right)^2 + \cdots.
\end{aligned}\right\} \quad (3.12)$$

Die Konvergenz hängt im wesentlichen vom vierten Argument ab. Nach Formel (2.1) wird:

$$\frac{1}{1-x} = \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2. \tag{3.13}$$

Mit den neuen Größen

$$r_\lambda = r'_\lambda + i r''_\lambda = \frac{(\alpha+\lambda-1)(\beta+\lambda-1)}{\lambda(\gamma+\lambda-1)} \cdot \frac{b-a}{b+a} \tag{3.14}$$

wird somit:

$$F_{\nu\mu} = 1 + r_1 \cdot \frac{b-a}{b+a} + r_1 \cdot r_2 \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2 + \cdots + \prod_{\lambda=1}^{k} r_\lambda \cdot \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^k + \cdots. \tag{3.15}$$

Bei der praktischen Auswertung der Reihen $F_{\nu\mu}$ werden die Glieder bis zur zweiten Ordnung in $\frac{b-a}{b+a}$ exakt berechnet, die weiteren Glieder werden abgeschätzt. Man ermittelt also vorerst das Restglied $\Delta_3 F_{\nu\mu}$ für die dritte Näherung. Das Restglied für die zweite und erste Näherung bekommt man dann, indem man die in $\Delta_3 F_{\nu\mu}$ fehlenden Glieder exakt berechnet und hinzufügt. Dieses etwas umständliche Verfahren ist nötig, da die Abschätzung sonst zu grob wird. Die Berechnung des Restgliedes $\Delta_3 F_{\nu\mu}$ führt zu:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_3 F_{\nu\mu} = {} & r_1 \cdot r_2 \cdot r_3 \cdot \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^3 + \\ & + r_1 \cdot r_2 \cdot r_3 \cdot r_4 \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^4 + \cdots + \prod_{\lambda=1}^{k} r_\lambda \cdot \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^k + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{3.16}$$

Für die Produktkoeffizienten wird eine Abkürzung eingeführt:

$$R_k = \prod_{\lambda=1}^{k} r_\lambda = R'_k + i R''_k. \tag{3.17}$$

Real- und Imaginärteil des Restgliedes werden damit:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_3 F'_{\nu\mu} &= R'_3 \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^3 + R'_4 \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^4 + \cdots + R'_k \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^k + \cdots \\ \Delta_3 F''_{\nu\mu} &= R''_3 \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^3 + R''_4 \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^4 + \cdots + R''_k \left(\frac{b-a}{b+a}\right)^k + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{3.18}$$

Mit den Annahmen

$$|r'_\lambda| \leq 1, \qquad |r''_\lambda| \leq 1 \tag{3.19}$$

bekommt man als Abschätzung:

$$|R'_k| \leq 2^{k-1}, \qquad |R''_k| \leq 2^{k-1}. \tag{3.20}$$

(3.20) in (3.18) eingesetzt, ergibt auf der rechten Seite konvergente geometrische Reihen und mit deren Summe die Abschätzung:

$$\left.\begin{matrix}|\Delta_3 F'_{\nu\mu}| \\ |\Delta_3 F''_{\nu\mu}|\end{matrix}\right\} \leq \Theta \quad \text{mit} \quad \Theta = \frac{4(b-a)^3}{(3a-b)(b+a)^2}. \tag{3.21}$$

Damit die Annahmen (3.19) für alle vier $F_{\nu\mu}$ erfüllt sind, muß gelten:

$$a \leq 5; \qquad b - a \leq 0{,}64; \qquad a(b-a) \leq 2. \tag{3.22}$$

Die Herleitung dieser Bedingungen ist grundsätzlich einfach, aber langwierig und kann hier nicht wiedergegeben werden*.

Zu der allgemeingültigen Abschätzung (3.21) der Restglieder in dritter Näherung sind für die erste und zweite Näherung noch 2 bzw. 1 Summand hinzuzufügen. Die Abschätzung der zweiten Näherung lautet mit (3.15) und (3.17):

$$\left.\begin{aligned}|\Delta_2 F'_{\nu\mu}| &\leq R'_2\left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2 + \Theta \\ |\Delta_2 F''_{\nu\mu}| &\leq R''_2\left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2 + \Theta\end{aligned}\right\} \tag{3.23}$$

und die Abschätzung für die erste Näherung:

$$\left.\begin{aligned}|\Delta_1 F'_{\nu\mu}| &\leq R'_1\left(\frac{b-a}{b+a}\right) + R'_2\left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2 + \Theta \\ |\Delta_1 F''_{\nu\mu}| &\leq R''_1\left(\frac{b-a}{b+a}\right) + R''_2\left(\frac{b-a}{b+a}\right)^2 + \Theta.\end{aligned}\right\} \tag{3.24}$$

Die R'_k, R''_k können nach (3.17) durch die r_λ ausgedrückt werden. Nunmehr sind aus den Restgliedern (3.23) und (3.24) die in (3.9) definierten Größen $\Delta F'_\nu$ und $\Delta F''_\nu$ zusammenzusetzen. Dabei geht man z. B. für die Größe $\Delta F''_1$ in folgender Weise vor: In die erste Gl. (3.3) für F''_1 werden die Zerlegungen (3.7) eingesetzt und ausmultipliziert. Hierauf werden aus (3.8) die ersten und zweiten Näherungen $(F''_{11})_1$ usw. eingeführt. Die Glieder ohne Δ ergeben den Ausdruck für $(F''_1)_2$ in (3.10), die anderen bilden die gesuchte Größe:

$$\left.\begin{aligned}|\Delta F''_1| = |\Delta_1 F'_{12}|\,\frac{1+b(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{a}{1-x} + |\Delta_1 F'_{11}|\,\frac{ab(b-a)}{1+(b-a)^2}\cdot\frac{1}{1-x} + \\ + |\Delta_2 F''_{11}| + |\Delta_2 F''_{12}| + |\Delta_1 F'_{11}|\cdot|\Delta_2 F''_{12}| + |\Delta_1 F'_{12}|\cdot|\Delta_2 F''_{11}|.\end{aligned}\right\} \tag{3.25}$$

Daraus wird schließlich der relative Größtfehler $|\Delta L/L|$ aufgebaut. Es ist zwecklos, die Formel dafür als Ganzes anzuschreiben, da man bei numerischen Rechnungen die einzelnen, zur Abkürzung eingeführten Größen nacheinander berechnen und zusammenfügen wird.

* Die ausführlichen Rechnungen sind in der Dissertation des Verfassers zu finden.

e) Numerische Beispiele für die zweite Näherung. Es werden drei Beispiele numerisch behandelt. Mit Hilfe des numerisch ausgewerteten Restgliedes übersieht man, in welchen Fällen die Rechnung in zweiter Näherung genügend genau ist. Für die Beispiele I und II wurde $a = 1$ gewählt; das entspricht den ersten beiden Bedingungen auf S. 374, nämlich $Z = 1$ und $v_1 = \frac{1}{137} c$. Diese beiden Beispiele sollen die Grenzen deutlich machen, bis zu denen die zweite Näherung und deren Fehlerabschätzung genügende Genauigkeit liefert. Die Größe b wurde so gewählt, daß einmal die Genauigkeit noch hinreicht (Beispiel I), im zweiten Falle aber völlig ungenügend ist (Beispiel II). Für die nach der dritten Bedingung auf S. 375 („etwa 1% der kinetischen Energie der Elektronen soll in Strahlung übergehen") wirklich interessierenden Verhältnisse wird $b - a$ viel kleiner. Im Beispiel III ist dies schließlich erfüllt. Die Strahlung liegt im Ultraroten.

L in zweiter Näherung bekommt man nach Formel (3.11). Die Größe η enthält nach Formel (2.30) mehrere Funktionen vom Typus $\arg \Gamma(iy)$. Die Gammafunktion von rein imaginärem Argument ist zwar tabelliert[6], doch wurde eine aus der STIRLING-Formel neu hergeleitete Näherung benützt*:

$$\arg \Gamma(iy) = \frac{y}{2} \ln(1+y^2) + \frac{1}{2} \arctan y - \frac{y}{12(1+y^2)} - y - \frac{\pi}{2}. \quad (3.26)$$

Sie gilt mit ziemlicher Genauigkeit für beliebige positive Werte von y.

Die Fehlerabschätzung für die drei Beispiele wurde nach dem oben angegebenen Formalismus durchgeführt. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1

	a	b	$b-a$	x	L	$\frac{\Delta L}{L} \cdot 100$
Beispiel I . . .	1	1,1	0,1	−440	2,97	10,9%
Beispiel II . .	1	1,5	0,5	−24	2,36	216%
Beispiel III . .	4,20	4,242	0,042	−40400	3,88	0,17%

Eine Toleranz von 10,9% wie in Beispiel I ist bei derartigen Rechnungen im allgemeinen hinreichend klein. Praktisch unbrauchbar ist das Ergebnis im Beispiel II, da der größtmögliche Fehler über zweimal so groß ist wie das Resultat. Der tatsächliche Fehler wird wohl weit unterhalb dieser Grenze liegen, da bei der Herleitung der Fehlerformeln immer alle ungünstigen Fälle kombiniert wurden. Diese Vermutung

* Herleitung in der Dissertation des Verfassers.

[6] Tables of Coulomb Wave Functions I, Nat. Bur. of Stand., Washington 1952.

wird später bestätigt werden. Sehr gering ist der Fehlerspielraum im Beispiel III. Der Wert von x (absolut genommen) ist in diesem Beispiel am größten und das verursacht die rasche Konvergenz der hypergeometrischen Reihen. Man kann allgemein sagen: Je größer x oder auch je kleiner die Differenz $b-a$ ist, desto genauere Werte liefert die zweite Näherung der Strahlungsverlustformel.

Die numerischen Rechnungen nach dieser Näherung sind zwar umfangreich, doch können sie mindestens mit Hilfe einer mechanischen Rechenmaschine in erträglicher Zeit ausgeführt werden. Für gewisse Bereiche der Anfangsgeschwindigkeit und des Spektrums läßt sich aber eine wesentlich einfachere Formel von genügender Genauigkeit gewinnen, die im nächsten Abschnitt hergeleitet werde.

IV. Die Näherung für das ferne Ultrarot

a) Übersicht. Weitere Vereinfachungen in der Formel (3.11) für L sind möglich, wenn man sich auf den ultraroten Spektralbereich beschränkt. In dem entsprechenden Beispiel III (S. 384) war $a=4{,}2$ und $b-a=0{,}01\,a$. Dies dient als Ausgangspunkt der weiteren Betrachtungen. Zuerst eine neue Definition:

$$q=\frac{b-a}{a}. \tag{4.1}$$

An Stelle der bisher zuständigen Bedingungen (3.22) kommen schärfere:

$$a\leq 5;\quad q\leq 0{,}01. \tag{4.2}$$

Wie aus der Bohrschen Frequenzformel hervorgeht, erfaßt man damit einen Spektralbereich im fernen Ultrarot. Dieser Bereich liegt z. B. für $a=4{,}2$ und $0{,}001\leq q\leq 0{,}01$ etwa zwischen 80 und 800 μ.

Mit den neuen Voraussetzungen (4.2) werden vereinfachte Formeln für die Bestandteile $\sin\eta$ und $\cos\eta$ von (3.11) gefunden werden, wobei vor allem von der Beziehung $b-a\ll 1$ Gebrauch gemacht wird. Auch zeigt es sich, daß L noch genügend genau bleibt, wenn man von der zweiten zur ersten Näherung übergeht.

b) Vereinfachung von $\sin\eta$ *und* $\cos\eta$. Die Funktion η nach (2.30) wird in die zwei Bestandteile zerlegt:

$$\left.\begin{aligned}\eta_1&=2\arc\Gamma[i(b-a)]-2\arc\Gamma(ib)+2\arc\Gamma(ia)\\ \eta_2&=(b-a)\ln(1-x).\end{aligned}\right\} \tag{4.3}$$

Die Anwendung der Näherungsformel (3.26), die in dem hier interessierenden Bereich genügend genau ist, auf η_1 ergibt nach Neuordnung der Glieder:

$$\eta_1=-\pi-(T_1+T_2+T_3) \tag{4.4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= b \cdot \ln(1+b^2) - a\ln(1+a^2) - (b-a)\ln[1+(b-a)^2] \\ T_2 &= \arctan b - \arctan a - \arctan(b-a) \\ T_3 &= -\frac{1}{6}\left(\frac{b}{1+b^2} - \frac{a}{1+a^2}\right) + \frac{1}{6}\,\frac{b-a}{1+(b-a)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{4.5}$$

Wendet man ferner die TAYLORsche Formel mit Restglied in der Schreibweise

$$\left.\begin{aligned} &f(b) - f(a) = (b-a)\,f'(a) + (b-a)\,P \\ \text{mit}\quad &P = \tfrac{1}{2}(b-a)\cdot f''\big(a+\vartheta(b-a)\big); \quad 0<\vartheta<1 \end{aligned}\right\} \tag{4.6}$$

auf die Bestandteile der T_ν an, so tritt in allen Gliedern der Faktor $b-a$ auf. Die Restglieder P können vernachlässigt werden, so daß nach Einsetzen in (4.4) wird:

$$\eta_1 = -\pi - (b-a)\,\chi \tag{4.7}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \chi = \ln(1+a^2) + \frac{a^2}{1+a^2} + \\ + \frac{1}{6[1+(b-a)^2]} + \frac{a^2-1}{6(1+a^2)^2} - \ln[1+(b-a)^2]. \end{aligned}\right\} \tag{4.8}$$

Aus (4.7) wird die Größe $\sin\eta_1$ zu:

$$\sin\eta_1 = -\sin[\pi + (b-a)\,\chi] = \sin(b-a)\,\chi$$

$(b-a)\,\chi$ ist eine kleine Größe, so daß in der Reihenentwicklung nur das erste Glied berücksichtigt zu werden braucht:

$$\sin\eta_1 = (b-a)\,\chi. \tag{4.9}$$

In ähnlicher Weise ergibt sich $\cos\eta_1$ mit der Reihenentwicklung zu:

$$\cos\eta_1 = -1. \tag{4.10}$$

Da auch $(b-a)\cdot\ln(1-x)$ genügend klein ist, erhält man für die trigonometrischen Funktionen von η_2 die Näherungen:

$$\left.\begin{aligned} \sin\eta_2 &= 2(b-a)\ln\frac{b+a}{b-a} \\ \cos\eta_2 &= 1 - 2(b-a)^2\left[\ln\frac{b+a}{b-a}\right]^2. \end{aligned}\right\} \tag{4.11}$$

Das Additionstheorem liefert schließlich für die Funktionen von η:

$$\left.\begin{aligned} \sin\eta &= -2(b-a)\ln\frac{b+a}{b-a} + (b-a)\,\chi\left[1 - 2(b-a)^2\cdot\left(\ln\frac{b+a}{b-a}\right)^2\right] \\ \cos\eta &= -1 + 2(b-a)^2\left(\ln\frac{b+a}{b-a}\right)^2 - 2\chi(b-a)^2\cdot\ln\frac{b+a}{b-a}. \end{aligned}\right\} \tag{4.12}$$

Das letzte Glied in (4.8) kann fortgelassen werden; denn seine Entwicklung beginnt mit dem Gliede $(b-a)^2$, welches $\ll 1$ ist. Ähnlich wird der Nenner im dritten Glied vereinfacht, so daß sich für χ ergibt:

$$\chi = \ln(1+a^2) + \frac{a^2}{1+a^2} + \frac{1}{6} + \frac{a^2-1}{6(1+a^2)^2}. \tag{4.13}$$

c) Die erste Näherung von L. Der Inhalt der geschweiften Klammer in (3.11) sei mit Q bezeichnet. Mit den Bedingungen (4.2) haben die Glieder mit $\frac{1}{1-x}$ im ungünstigsten Fall einen Anteil von 1,13%. Sie werden weggelassen. Dies ist dann der Übergang von der zweiten zur ersten Näherung:

$$Q = (b-a)\sin\eta. \tag{4.14}$$

Auch der Faktor vor Q in (3.11)

$$\frac{L}{Q} = \frac{\pi x}{1-x} \cdot \frac{1}{(b-a)\left[1-e^{-2\pi(b-a)}\right]} \tag{4.15}$$

läßt sich vereinfachen. Für den Quotienten $\frac{x}{x-1}$ kann man -1 schreiben, da $1-x \gtrsim 40000$ ist. Der relative Fehler durch diese Vereinfachung liegt in der Größenordnung 10^{-5}. Weiterhin wird die e-Funktion im Nenner in eine Reihe entwickelt und nach dem quadratischen Glied abgebrochen:

$$\frac{L}{Q} = -\frac{1}{2(b-a)^2\left[1-\pi(b-a)\right]}. \tag{4.16}$$

Aus (4.16), (4.14), (4.12) und (4.13) folgt schließlich endgültig:

$$L = \frac{1}{1-\pi(b-a)} \cdot \left[\ln\frac{b+a}{b-a} - \varrho\right] \tag{4.17}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \chi\left[\frac{1}{2} - (b-a)^2\left(\ln\frac{b+a}{b-a}\right)^2\right] \\ \chi &= \ln(1+a^2) + \frac{a^2}{1+a^2} + \frac{1}{6} + \frac{a^2-1}{6(1+a^2)^2} \end{aligned}\right\} \tag{4.18}$$

unter den Bedingungen:

$$a \leq 5; \qquad b-a = qa \leq 0{,}01\,a.$$

d) Spezialfall $a \to 0$. Hier wird die Darstellung (4.17) von L für sehr kleine Werte von a untersucht. (Es sei davon abgesehen, daß für $a <$ etwa $1/10$ eine relativistische Theorie notwendig wäre.) Für χ sieht man ohne weiteres ein:

$$\lim_{a\to 0}\chi = 0. \tag{4.19}$$

Durch Grenzwertbildung wird weiterhin:

$$\lim_{a\to 0}\varrho = 0 \tag{4.20}$$

und schließlich:

$$\lim_{a\to 0} L = \lim_{a\to 0} \frac{1}{1-\pi q\cdot a}\cdot \lim_{a\to 0}\left[\ln\frac{b+a}{b-a} - \varrho\right] = \ln\frac{b+a}{b-a}. \tag{4.21}$$

Dieser Grenzwert wird sich beim Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren als sehr bedeutungsvoll erweisen, weshalb mit Hilfe von (4.21) und (2.2) auch der gesamte Strahlungsverlust für diesen Fall angeschrieben werde:

$$\lim_{a\to 0} W_v = \frac{32\pi Z^2 e^6}{3c^3 m^2 v_1^2}\cdot \ln\frac{b+a}{b-a}. \tag{4.22}$$

e) Spezialfall: $3{,}9 \leq a \leq 5$. In diesem Bereich von a kann das vierte Glied von χ in (4.18) vernachlässigt werden. Der Fehler von L bleibt kleiner als 0,23%.

f) Vergleich zwischen Ergebnissen in zweiter und erster Näherung. Dieser Vergleich werde durchgeführt für das numerische Beispiel $a = 4{,}20$; $b = 4{,}242$; $q = 0{,}01$. In zweiter Näherung wurde dafür auf S. 384 (dort als Beispiel III bezeichnet) folgendes Ergebnis erhalten:

$$L = 3{,}88; \qquad \left|\frac{\Delta L}{L}\right| \cdot 100 \leq 0{,}17\%. \tag{4.23}$$

In erster Näherung ergibt sich aus (4.17) der Wert $L = 4{,}01$. Die erste Näherung liefert also einen nur

$$\text{um } 3{,}36\% \tag{4.24}$$

abweichenden Wert gegenüber der genaueren zweiten Näherung. Dieser Sachverhalt ist befriedigend, wenn man noch dazu beachtet, daß $q = 0{,}01$ den ungünstigsten Fall im vorgegebenen Intervall von q darstellt.

g) Fehlerabschätzung für die erste Näherung. Im Folgenden wird angedeutet, in welcher Weise eine Fehlerabschätzung für die in erster Näherung errechneten Werte von L durchzuführen ist*. Eine ganz allgemeine Abschätzung, welche für den ganzen nach (4.2) zugelassenen Bereich gültig wäre, würde bei einem sehr großen formalen Aufwand nur bedingt brauchbare Ergebnisse liefern. Man könnte sicher nur sehr grobe Fehlergrenzen angeben. Es sei deshalb der Größtfehler für das spezielle Beispiel $a = 4{,}20$; $b = 4{,}242$; $q = 0{,}01$ hergeleitet. In der Fehlerberechnung werden alle Vernachlässigungen berücksichtigt. Diese sind, der Reihe nach aufgezählt, folgende:

1. Die Restglieder P nach (4.6).

2. Die Größtfehler bei den Näherungen für $\sin\eta_1$ nach (4.9), $\cos\eta_1$ nach (4.10), $\sin\eta_2$ und $\cos\eta_2$ nach (4.11).

* Ausführliche Rechnungen in der Dissertation des Verfassers.

3. Die weiteren Vernachlässigungen in χ, welche zur Formel (4.13) führten.

4. Die vor Formel (4.14) erwähnten Glieder mit $\frac{1}{1-x}$.

5. Die Vereinfachungen im Faktor L/Q im Anschluß an Formel (4.15).

Diese 5 Komponenten werden so kombiniert, daß der ungünstigste Fall erfaßt wird. Man erhält schließlich als relativen Größtfehler für das spezielle Beispiel:

$$\left|\frac{\Delta L}{L}\right| \cdot 100 \leqq 11{,}24\%\,. \tag{4.25}$$

Die erste Näherung kann nach dieser Abschätzung also bis zu etwa 11,3% von der zweiten Näherung abweichen. Der Fehler in der zweiten Näherung war nach (4.23) kleiner als 0,17%. Nach (4.24) weicht das Ergebnis in erster Näherung tatsächlich nur um rund 3,4% von der zweiten Näherung ab. Die erste Näherung liefert somit eine viel größere Genauigkeit, als diese doch noch etwas grobe Abschätzung hier angibt.

V. Physikalische Auswertung der Näherung für das ferne Ultrarot

a) Der Zusammenhang zwischen dem gesamten Strahlungsverlust W_ν und den Größen L bzw. M ist aus (2.2) zu entnehmen. Da sich M von W_ν nur mehr um einen konstanten Faktor C unterscheidet, wird für die numerische Auswertung die Größe $M = a^2 L$ vorgezogen. Dieser konstante Faktor ist für $Z = 1$:

$$C = \frac{32\pi e^6}{3m^2\alpha^2 c^5} = 3{,}8445 \cdot 10^{-49}\ \text{erg} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2. \tag{5.1}$$

Dabei ist e in elektrostatischen Einheiten angegeben. Die Dimension des gesamten Strahlungsverlustes ist die gleiche wie von C, da M dimensionslos ist. Sie ergibt sich auch anschaulich aus der Dimensionsgleichung:

$$[W_\nu] = \frac{[\text{Leistung}]}{[\text{Elektronenstromdichte}] \cdot [\text{Frequenz}]} = [\text{Arbeit}] \cdot [\text{Zeit}] \cdot [\text{Fläche}].$$

b) Thermische Geschwindigkeit der Elektronen und Parameter a. Die mittlere thermische Energie eines Elektrons im Plasma ist $E_1 = \frac{3}{2} kT$. Die daraus folgende Anfangsgeschwindigkeit $v_1 = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ liefert nach (2.1) den zugehörigen Parameter a:

$$a = \alpha c Z \sqrt{\frac{m}{3kT}}\,. \tag{5.2}$$

Für den Bereich von 5000 bis 7000° K und $Z = 1$ sind in Fig. 1 die Parameter a angegeben.

c) Anteil $\varkappa$ der kinetischen Energie, welcher in Strahlung übergeht. Mit der Anfangsenergie E_1 und der Endenergie E_2 des Elektrons wird:

$$\varkappa = \frac{E_1 - E_2}{E_1} = \frac{b^2 - a^2}{b^2} \tag{5.3}$$

und daraus für $b - a \ll a$ entsprechend (4.2):

$$\varkappa \approx \frac{(b-a)\cdot 2a}{a^2} = 2q. \tag{5.4}$$

Für $q = 0{,}005$ geht also 1% der kinetischen Energie in Strahlung über, s. Annahme 3. auf S. 375.

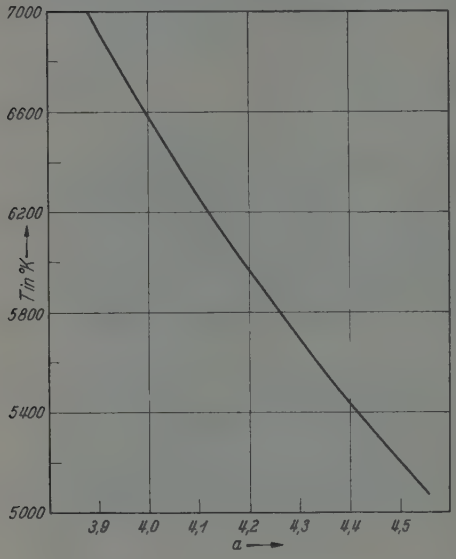


Fig. 1

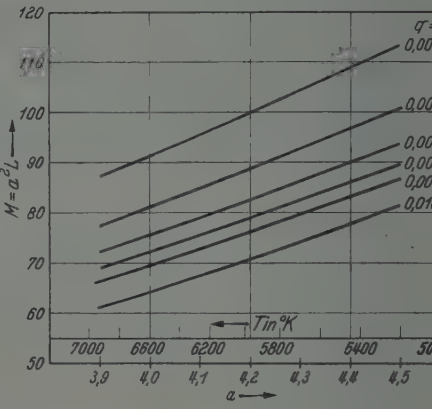


Fig. 2

Fig. 1. Zusammenhang zwischen Parameter a und „Elektronentemperatur" T für $Z = 1$

Fig. 2. $M(a, q)$ für konstante Werte von q. In der Abszisse sind zusätzlich die für $Z = 1$ zu a gehörenden „Elektronentemperaturen" enthalten

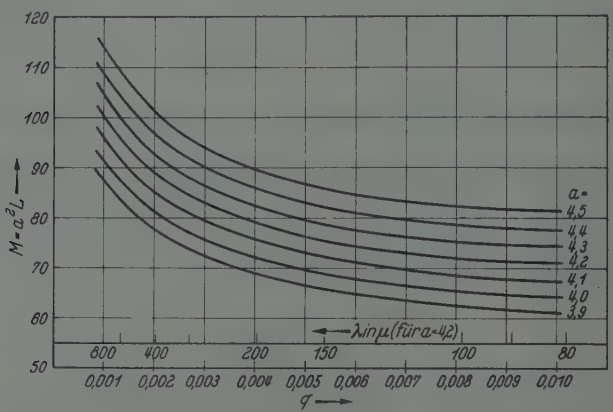


Fig. 3. $M(a, q)$ für konstante Werte von a. [Die Wellenlängenskala in der Abszisse wurde aus (5.5) ermittelt und ist nur für die Kurve $a = 4{,}2$ gültig

d) Frequenz und Wellenlänge in Abhängigkeit von den Parametern a und q. Aus den Beziehungen $h\nu = E_1 - E_2$ und $c = \lambda\nu$ läßt sich herleiten:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= \frac{m}{2\hbar}\left(\frac{\alpha c Z}{a}\right)^2 \frac{(2+q)q}{(1+q)^2} \\ \lambda &= \frac{2\hbar}{mc}\left(\frac{a}{\alpha Z}\right)^2 \frac{(1+q)^2}{(2+q)q}\,. \end{aligned}\right\} \tag{5.5}$$

e) Numerische Darstellung der Abhängigkeit $M = M(a, q)$. Die Formel (4.17) wird im Bereich

$$\left.\begin{aligned} 3{,}9 \leqq a &\leqq 4{,}5 \\ 0{,}001 \leqq q &\leqq 0{,}010 \end{aligned}\right\} \tag{5.6}$$

numerisch ausgewertet und zwar wird statt L gleich die Größe $M = a^2 L$ dargestellt (Fig. 2 und 3). Fig. 2 bringt in der Abszisse neben a auch die nach (5.2) dazugehörende Temperatur. Dabei ist wieder $Z = 1$ gesetzt. Fig. 3 enthält in der Abszisse außer q einige Werte von Wellenlängen. Diese sind nach (5.5) für die Kurve $a = 4{,}2$ bestimmt.

VI. Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren

a) Arbeit von Oppenheimer. Die ersten hier in Betracht kommenden Arbeiten stammen von Sugiura[7] und Oppenheimer[8]. Durch eine Weiterführung der Ergebnisse von Oppenheimer ergibt sich die Möglichkeit eines Vergleiches mit unserer Endformel (4.17). Oppenheimer gibt Formeln für die beiden zueinander senkrecht polarisierten Anteile der Gesamtstrahlung J^z und J^x an. Sein Ergebnis führt zu unendlichen Reihen und er muß einzelne Grenzfälle diskutieren. Hier interessiert sein Grenzfall langer Wellen, von dem er übrigens sagt, daß er in einem ziemlich großen Frequenzgebiet brauchbar bleibt. Dies wurde allerdings in einer Arbeit von Gaunt[9], die sich kritisch mit der Veröffentlichung von Oppenheimer befaßt, widerlegt. Wenn man J^z und J^x zur Gesamtstrahlung zusammenfügt, weiterhin konsequent im Sinne der Bedingungen (4.2) kleine Größen vernachlässigt und die Bezeichnungen von Oppenheimer in die hier gebrauchte Schreibweise übersetzt, kommt man zu dem vergleichbaren Ergebnis:

$$L_{\mathrm{Op}} = \frac{1}{1 - \pi(b-a)} \cdot \ln \frac{b+a}{b-a}\,. \tag{6.1}$$

Es tritt kein Zusatzglied auf, welches dem ϱ in (4.17) entsprechen würde.

b) Die „Weiche Näherung" nach Sommerfeld wurde bereits von Hettner[2] verwendet und daraus die Gesamtstrahlung hergeleitet. Der Vergleich mit (2.2) liefert L:

$$L_{\mathrm{So}} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}\,. \tag{6.2}$$

[7] Sugiura, Y.: Phys. Rev. **34**, 858 (1929).
[8] Oppenheimer, I.R.: Z. Physik **55**, 725 (1929).
[9] Gaunt, I.A.: Z. Physik **59**, 508 (1930).

Der Strahlungsverlust (2.2) mit diesem Wert von L hängt nicht von der Differenz $b-a$ ab. Der Anstieg mit wachsender Wellenlänge ist nicht vorhanden. Bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit v_1 der Elektronen ist die Intensität unabhängig von der Frequenz.

c) Arbeit von MAUE[10]. Darin interessiert vor allem der §7, welcher das langwellige Randgebiet des kontinuierlichen Spektrums behandelt. Mit den Bezeichnungen in der vorliegenden Arbeit liefert die MAUEsche Formel (60):

$$L_M = \ln \frac{b+a}{b-a}. \tag{6.3}$$

MAUE erläutert dazu: „Dieses Ergebnis stellt nach seiner Ableitung nur eine erste Näherung für kleine v dar, d.h. das Argument des Logarithmus ist nur bis auf einen konstanten (von v unabhängigen) Faktor festgelegt." Das additive Glied ϱ in (4.17) entspricht diesem Faktor.

d) Arbeit von ELWERT[11]. Die Ausgangsformel (15) bei ELWERT ist, abgesehen von Normierungsfaktoren, identisch mit (1.1). Während hier bei der Behandlung der hypergeometrischen Reihen die Transformation $x \to \frac{1}{1-x}$ durchgeführt wurde, s. (2.14), nimmt ELWERT die Transformation $x \to \frac{1}{x}$ vor. Die erstere Transformation führt auf ein Argument, für das die Reihen im ganzen Intervall $0 < |x| < \infty$ konvergieren. Die Transformation nach ELWERT läßt nur das Teilintervall $1 < |x| < \infty$ zu. Dieser Unterschied ist jedoch nicht sehr bedeutungsvoll, weil bei den meisten praktischen Anwendungen $|x| > 1$ ist. Die weitere Herleitung bei ELWERT unterscheidet sich von der hier gegebenen noch in folgenden Punkten wesentlich:

1. ELWERT bildet aus der transformierten hypergeometrischen Funktion F zuerst $|F|^2$ und differenziert dann nach x_0, um $\frac{d}{dx_0}|F|^2$ zu erhalten, Formel (21a). Das Ergebnis läßt sich natürlich nicht mehr durch neue hypergeometrische Reihen ausdrücken. Außerdem mußten die Reihen vor dem Differenzieren bereits abgebrochen werden. Das Ergebnis ist somit eine Näherung. Die vorliegende Rechnung führt die Differentiation zuerst und in voller Strenge aus und bildet dann mit Hilfe konjugiert komplexer hypergeometrischer Funktionen das allgemeine Ergebnis (2.29). Die einzelnen Bestandteile setzen sich aus hypergeometrischen Funktionen zusammen, die dann für numerische Rechnungen durch geeignete Näherungen ersetzt werden.

2. Die hier vorliegende Form des allgemeinen Ergebnisses ermöglicht es, zwar mit einigem Aufwand, eine allgemein gültige Fehlerabschätzung durchzuführen.

---

[10] MAUE, A.W.: Ann. Phys. (5) **13**, 161 (1932).
[11] ELWERT, G.: Ann. Phys. (5) **34**, 178 (1939).

3. Weiterhin führt dann ELWERT eine Untersuchung unter der Voraussetzung $|n_1 - n_2| \ll 1$ aus. Dies entspricht dem Standpunkt der ersten Näherung, Formel (4.2). Aus der ELWERT-Formel (25) läßt sich schließlich der Ausdruck für L herleiten:

$$L_E = \frac{1}{1 - \pi(b-a)} \cdot \ln \frac{b+a}{b-a}. \tag{6.4}$$

Im Vergleich zur Näherung (4.17) fehlt das Zusatzglied ϱ*.

e) Arbeit von KIRKPATRICK *und* WIEDMANN. Diese 1945 erschienene Arbeit[12] bringt keine neuen theoretischen Erkenntnisse, sondern leistet einen wesentlichen Beitrag zur numerischen Auswertung der bis dahin bekannten Formulierungen. Allerdings ist dabei ein großer Rechenaufwand nötig. Aus der graphischen Darstellung der Gesamtstrahlung in dieser Arbeit sind Werte zu entnehmen, die einen Vergleich mit den hier in zweiter Näherung errechneten Beispielen I und II ermöglichen. Dabei zeigt sich folgendes: Die hier aus der zweiten Näherung (3.11) berechneten Zahlenwerte stimmen gut mit den Ergebnissen der amerikanischen Arbeit überein. Die Abweichungen voneinander sind weit geringer als der hier berechnete relative Größtfehler. Das gilt besonders für das Beispiel II, bei dem sich infolge der ziemlich großen Differenz $b - a$ eine Fehlergrenze von 216% ergab. Diese Grenze ist wertlos. Die Fehlerabschätzung wird für größere Werte

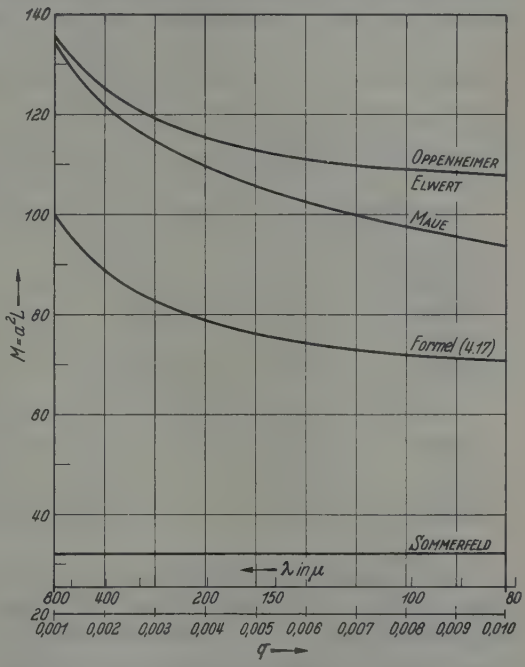


Fig. 4. M für $a = 4{,}2$ in Abhängigkeit von q und λ nach den vergleichbaren Formeln verschiedener Autoren

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Erst nachträglich wurde dem Verfasser eine weitere Arbeit von G. ELWERT bekannt [Z. Naturforsch. **3** a, 477 (1948)], in der für die langwellige Grenze eine zu (6.4) analoge Formel mit einem Zusatzglied Φ hergeleitet wurde; s. dort Formel (34). Dieses Φ ist aber nur von $\alpha Z/\beta = a$ abhängig, während unser ϱ eine Funktion von a und q ist. Wenn in ϱ das q enthaltende Glied vernachlässigt wird, bekommt man etwa die gleichen numerischen Werte, wie sie für Φ angegeben sind.

[12] KIRKPATRICK, P., u. L. WIEDMANN: Phys. Rev. **67**, 321 (1945).

von $b - a$ eben viel zu grob. Wenn man in der Vergleichsarbeit die „Table II" sowie die entsprechende „Figure 7" betrachtet, erkennt man, daß dort an der langwelligen Grenze die Gesamtintensität endlich bleibt. Das hat seinen Grund darin, daß die Autoren die Annahme des COULOMBschen Potentials fallen lassen und eine Abschirmung einführen. Deshalb ist zu dem ohne Abschirmung berechneten Beispiel III der vorliegenden Arbeit kein vergleichbares Ergebnis vorhanden. Das gleiche gilt für die numerischen Werte nach der neuen ersten Näherung.

f) Zusammenfassende Übersicht über die Näherungen für das Ultrarot. In der Tabelle 2 sind die in diesem Abschnitt gefundenen Näherungsformeln, welche von den verschiedenen Autoren stammen, zusammengestellt:

Tabelle 2

Autor	Funktion L		L für $a \to 0$
	Formel-Nr. im Text	Formel	
OPPENHEIMER	(6.1)	$L_{Op} = \frac{1}{1 - \pi(b-a)} \cdot \ln \frac{b+a}{b-a}$	$L_{Op} = \ln \frac{b+a}{b-a}$
SOMMERFELD „Weiche Näherung"	(6.2)	$L_{So} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}$	$L_{So} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}$
MAUE	(6.3)	$L_M = \ln \frac{b+a}{b-a}$	$L_M = \ln \frac{b+a}{b-a}$
ELWERT	(6.4)	$L_E = \frac{1}{1 - \pi(b-a)} \cdot \ln \frac{b+a}{b-a}$	$L_E = \ln \frac{b+a}{b-a}$
Diese Arbeit	(4.17)	$L = \frac{1}{1 - \pi(b-a)} \left[\ln \frac{b+a}{b-a} - \varrho \right]$	$L = \ln \frac{b+a}{b-a}$

Das Zusatzglied ϱ kommt nur in der neuen Formel für L vor. Von den bisherigen Formeln stimmen diejenigen nach OPPENHEIMER und ELWERT überein. Die Formel nach MAUE enthält bereits eine weitere Vereinfachung. Das Ergebnis nach SOMMERFELD ist eine Konstante. Mit Ausnahme der Formel nach SOMMERFELD kommen alle Näherungen für den Grenzübergang $a \to 0$ zur Übereinstimmung. Abschließend sind in Fig. 4 für $a = 4{,}2$ (entsprechend etwa 6000° K „Elektronentemperatur") die Werte $M = a^2 \cdot L$ in Abhängigkeit von q und λ nach den Formeln der einzelnen Autoren dargestellt.

Diese Arbeit ist eine gekürzte Fassung einer der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München vorgelegten Dissertation. Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. HETTNER, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und die Durchführung mit wertvollen Ratschlägen förderte, sage ich meinen herzlichen Dank. Weiterhin danke ich Herrn Dozent Dr. A. HAUG und Herrn Dr. E. FICK für aufschlußreiche Diskussionen.

Professor Dr. SIEGFRIED VALENTINER
vollendete am 30. April 1956 sein 80. Lebensjahr

Zeitschrift für Physik, Band 147 (1957) Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 395—418 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal

Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle

I. Seine Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Kalium Reichweite der Photoelektronen im Metall*

Von

HARRY THOMAS

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1956)

In Fortführung früherer Untersuchungen [22] wird die Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission dünner, im Höchstvakuum auf eine tiefgekühlte Quarzunterlage aufgedampfter Kaliumschichten bei konstanter Einstrahlung für Wellenlängen zwischen $\lambda = 289$ mμ und $\lambda = 578$ mμ gemessen. Aus den Meßergebnissen wird geschlossen, daß der äußere lichtelektrische Effekt bei Kalium im ganzen untersuchten Spektralbereich ein *Volumen*effekt ist. Aus der Form der Schichtdickenabhängigkeit wird die Austrittstiefe der Photoelektronen ermittelt. Ihre starke Wellenlängenabhängigkeit (etwa zwei Atomlagen bei $\lambda = 300$ mμ bis etwa 200 Atomlagen bei $\lambda = 500$ mμ) wird auf eine starke Energieabhängigkeit der durch die Elektron—Elektron-Wechselwirkung bestimmten Reichweite der angeregten Elektronen zurückgeführt. Es wird gezeigt, daß neuere Vorstellungen über die Elektron—Elektron-Wechselwirkung in Metallen (Plasmatheorie) ein befriedigendes Verständnis dieses Verhaltens ermöglichen.

I. Einleitung

Für den äußeren lichtelektrischen Effekt der Metalle ist die Art der Anregung der Photoelektronen, d.h. der Mechanismus der Lichtabsorption, von entscheidender Bedeutung.

Ein völlig freies Elektron kann bekanntlich kein Licht absorbieren, weil das Lichtquant zwar eine Energie, aber nur einen vernachlässigbar kleinen Impuls mitbringt. Den zur Erfüllung des Impulserhaltungssatzes notwendigen Zusatzimpuls kann ein Metallelektron nun entweder von den Potentialschwankungen im Metallinnern oder von dem Potentialwall an der Metalloberfläche erhalten, d.h. die Absorption ist entweder eine Volumen- oder eine Oberflächenabsorption, der lichtelektrische Effekt also entweder ein Volumen- oder ein Oberflächeneffekt (TAMM und SCHUBIN [42]).

* Herrn Professor Dr. S. VALENTINER zum 80. Geburtstag.

Beim *Oberflächeneffekt* befinden sich die angeregten Elektronen bereits an der Metalloberfläche, brauchen also keinen Weg mehr durchs Metall zurückzulegen*.

Beim *Volumeneffekt* werden sie im Metallinnern angeregt und können auf ihrem Weg zur Metalloberfläche ihre Energie wieder verlieren. Die Strecke, die ein angeregtes Elektron im Metall im Mittel durchläuft, bis seine Energie zum Austritt nicht mehr ausreicht, heiße seine *Reichweite*. Alle beim Vorhandensein eines Volumeneffektes emittierten Elektronen müssen also aus einer Schicht unmittelbar unter der Oberfläche stammen, deren Dicke, die *Austrittstiefe* der Photoelektronen, durch ihre Reichweite bestimmt wird. Die Austrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons ist nur dann gleich der Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Oberfläche, wenn das Elektron unmittelbar in dieser angeregt wird. Sie nimmt auf Null ab, wenn der Abstand des Anregungsortes von der Oberfläche größer wird als die Reichweite.

Eine möglichst direkte Entscheidungsmöglichkeit zwischen diesen beiden Prozessen, sowie eine Möglichkeit zur Bestimmung der Reichweite der Photoelektronen bietet die Untersuchung der Abhängigkeit der Photoemission von der Schichtdicke dünner Metallschichten: Denkt man sich eine solche Schicht so aufgebaut, daß Metallatom nach Metallatom auf eine vorher reine, ganz ebene Oberfläche eines Isolators aufgebracht wird, etwa durch langsames Aufdampfen, dann sollte beim Oberflächeneffekt bei konstanter Lichteinstrahlung auf die Vorderseite der Schicht der zuerst mit der Zahl der aufgebrachten Atome proportionale Anstieg des lichtelektrischen Effektes aufhören, sobald eine zusammenhängende lückenlose Metalloberfläche gebildet ist. Dann sollte eine Abnahme einsetzen, bis der Beitrag der hinteren Grenzfläche bei einer der Reichweite entsprechenden Dicke abgeklungen ist. Beim Volumeneffekt dagegen sollte die lichtelektrische Emission bis zu einer der Reichweite entsprechenden Dicke, die wegen der möglichen Energieabhängigkeit der Reichweite noch von der Wellenlänge abhängen kann, zunehmen, um dann konstant zu bleiben.

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß sich die durch die Interferenz der in die Schicht eintretenden und der an der Unterlage reflektierten Lichtwelle bestimmte Energiedichte der Strahlung am Anregungsort der Photoelektronen während des Schichtaufbaues nicht wesentlich ändert. Denn die Zahl der beim Volumeneffekt** emittierten Elektronen, die aus einer bestimmten Tiefe unter der Oberfläche stammen, ist erstens proportional zur Austrittswahrscheinlichkeit, zweitens aber selbstverständlich proportional zur Zahl der dort angeregten Elektronen und damit zur

* Bei dünnen Schichten hat man allerdings zu berücksichtigen, daß ein Teil der an der hinteren Grenzfläche angeregten Elektronen zur vorderen hindiffundieren und dort austreten kann.

** Für den Oberflächeneffekt gelten analoge Überlegungen.

Zahl der zur Verfügung stehenden Lichtquanten, d.h. eben zur Energiedichte der Strahlung.

Die Voraussetzung, daß letztere von der Schichtdicke unabhängig ist, ist im allgemeinen natürlich nicht zutreffend; vielmehr hätte man sie nach den Regeln der Optik dünner Metallschichten als Funktion der Schichtdicke zu berechnen*. Man kann von ihrer Veränderung mit der Schichtdicke jedoch dann absehen, wenn der Anstieg der Photoemission mit der Schichtdicke infolge der mit wachsender Tiefe unter der Oberfläche abnehmenden Austrittswahrscheinlichkeit schon bei sehr dünnen, optisch noch fast unwirksamen Schichten aufgehört hat.

Das wird dann der Fall sein, wenn die Reichweite der Photoelektronen sehr klein ist gegen die Reichweite der Lichtquanten, d.h. gegen die reziproke Absorptionskonstante. Bei den Alkalimetallen kann wegen ihrer schwachen Absorption diese Bedingung als nahezu erfüllt angesehen werden. Man wird dann erwarten dürfen, daß sich die beiden Effekte, und zwar

a) das Ansteigen und Konstantwerden der Photoemission mit der Schichtdicke infolge der endlichen Reichweite der Photoelektronen und

b) die dann folgende langsame Änderung auf den Wert des massiven Metalles infolge der Änderung der Energiedichte der Strahlung

gut trennen lassen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, aus der Abhängigkeit der Photoemission dünner Kaliumschichten von ihrer Dicke erstens zu entscheiden, ob der lichtelektrische Effekt an Kalium ein Volumen- oder ein Oberflächeneffekt ist, und zweitens die Reichweite der Photoelektronen für dieses Metall zu bestimmen.

II. Ergebnisse früherer Untersuchungen

Die ersten Untersuchungen der Schichtdickenabhängigkeit der Photoemission wurden angestellt, lange bevor die Möglichkeit der Existenz eines Oberflächeneffektes erkannt worden war. Sie wurden daher auch fast alle nur zur Bestimmung der Reichweite der Photoelektronen durchgeführt.

Gemessen wurde die lichtelektrische Emission entweder an der Eintritts- oder aber an der Austrittsseite des Lichtes in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Im ersten Fall entspricht nach dem oben Gesagten der Reichweite der Photoelektronen jene Schichtdicke, von der ab der lichtelektrische Effekt konstant bleibt; im zweiten Fall durchläuft der lichtelektrische Effekt mit wachsender Schichtdicke wegen der zunehmenden Lichtabsorption ein Maximum, aus dessen Lage mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten ebenfalls die Reichweite ermittelt wurde; dieses Maximum ist jedoch bei den schwächer absorbierenden Metallen, z.B. den Alkalimetallen, sehr flach; zur Messung eignet es sich nur bei den stark absorbierenden Metallen.

Die erste hierher gehörige Untersuchung** stammt von LADENBURG [*16*] aus dem Jahre 1903; er verfolgte die Änderung des lichtelektrischen Stromes von Ni-Schichten mit der Schichtdicke, die galvanisch auf in Glas eingebranntes Platin niedergeschlagen wurden, und glaubte eine solche bis zu einer Dicke der Ni-Schicht

* Siehe den Abschnitt II.3 der folgenden Arbeit.

** Die Untersuchungen an Halbleiterschichten (CuBr [*32*]; PbO_2 [*46*]) sowie Untersuchungen ohne Angabe der Schichtdicke (z.B. Hg [*35*]; Bi [*44*]) sollen hier außer Betracht bleiben.

von 7300 A.E. nachgewiesen zu haben; ein Blick auf seine Meßergebnisse zeig jedoch, daß die Zunahme des Photoeffektes vom ersten Meßpunkt bei 800 A.E Ni-Schichtdicke bis zum Endwert nur 20% beträgt. In Anbetracht der sicher nich sehr großen Genauigkeit wird man wohl annehmen müssen, daß der Anstieg be dieser Dicke bereits abgeschlossen war, so daß sich 800 A.E. als obere Grenze fü die Reichweite ergibt. RUBENS und LADENBURG [*36*] fanden, daß das Verhältni der lichtelektrischen Ströme an der Austritts- und Eintrittsseite des Lichtes vo 800 bis 1000 A.E. dicken Goldblättchen etwa 1%, die Lichtdurchlässigkeit aber nu $1‰$ betrug. Aus diesen Werten berechneten PARTZSCH und HALLWACHS [*28*] di Reichweite in Au zu etwa 100 A.E. In verhältnismäßig guter Übereinstimmun damit fand WERNER [*45*] an Au-Schichten für Wellenlängen zwischen 215 un 280 mμ bei Lichteinfall von der Schichtseite Konstanz des Photoeffektes von etw 300 A.E. an. An Pt-Schichten erhielt ROBINSON [*33*], [*34*] bei Lichteinfall von de Schichtseite ein Maximum der Emission bei etwa 10 A.E. Entsprechend maße COMPTON und ROSS [*9*], [*10*] bei Lichteinfall von der Quarzseite an Pt-Schichte auf Quarz *zwei* Maxima, von denen sie das zweite sekundären Effekten zuschrieben während sich bei Au nur *ein* Maximum zeigte. Aus der Lage der Maxima berech neten sie die Reichweite der Photoelektronen für die Wellenlänge 254 mμ in P zu 27 A.E., in Au zu etwa 50 A.E. Qualitativ stimmen die Ergebnisse an Pt Schichten vollkommen mit denen von GOLDSCHMIDT und DEMBER [*14*] überein die eine Reichweite von 11 A.E. erhielten. STUHLMANN [*40*] untersuchte keil förmige Schichten von Pt und Ag auf Quarz bei Lichteinfall von der Quarzseit und fand nur ein Maximum in der Schichtdickenkurve, dessen Lage er direkt al Reichweite annahm. Sie stieg bei Pt vom Werte 44 A.E. bis 145 A.E., bei Ag vo 104 A.E. bis 246 A.E., wenn die Wellenlänge von $\lambda = 226$ mμ bis $\lambda = 254$ mμ zu nahm. Auch die Ergebnisse bei Lichteinfall von der Schichtseite [*39*], [*41*] stimme damit qualitativ überein.

Wenn auch allen diesen Messungen wegen der damals noch völli unzureichenden Vakuumtechnik* in quantitativer Hinsicht keine allzu große Bedeutung zukommt, so deuten sie doch darauf hin, daß der Photo effekt bei Pt, Au und Ag ein Volumeneffekt ist, die Reichweite bei P zwischen 10 und 100 A.E., bei Ag und Au vielleicht bei etwas höhere Werten liegt, und daß sie mit zunehmender Wellenlänge des Lichtes, als abnehmender Elektronenenergie zunimmt.

Unter besseren Vakuumbedingungen sind die Messungen vo BRADY [*5*] an den Alkalimetallen auf Metallunterlage ausgeführt. Hie wird der lichtelektrische Effekt bei K auf Ag ab 19 Atomlagen, bei R auf Ag ab 12 und bei Cs auf Ag ab 10 Atomlagen konstant, während fü Na auf W hierfür eine Dicke von 200 Atomlagen und für Na auf Al [6 eine solche von 80 Atomlagen erforderlich war. Selbst wenn man vo den beiden letzten sehr hoch erscheinenden Werten absieht, stellen sic der Deutung hier Schwierigkeiten in den Weg: Aus den ausführliche Untersuchungen des lichtelektrischen Effektes von K- und Cs-Schichte auf W- und Pt-Unterlage in Abhängigkeit von ihrer Dicke durch MAYE

* Die Schichten sind fast durchweg entweder durch Kathodenzerstäubung ode gar galvanisch hergestellt worden, oder nach der Herstellung mit der atmosphäri schen Luft in Berührung gekommen, ja, einige sind sogar an der Luft gemesse worden.

[18], [19], [21] geht hervor, daß dieser durch die aus der Unterlage stammenden Elektronen stark und in nicht völlig durchschaubarer Weise beeinflußt wird und daher eine eindeutige Aussage über die Reichweite der Photoelektronen in den Alkalimetallen aus diesen Versuchen nicht möglich ist. Um den Einfluß der Unterlage auszuschalten, ist man auf die Verwendung nichtabsorbierender Schichtträger angewiesen. Solche Untersuchungen sind an K-Schichten auf Quarzträgern erstmalig von Mayer [22] begonnen, aber wegen Kriegseinwirkung nicht beendet worden. Auch das Zahlenmaterial war aus gleichen Gründen ganz in Verlust geraten. Eine Wiederaufnahme und Beendigung erschien daher notwendig.

III. Meßanordnung und Meßmethode

In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen — Messung der Abhängigkeit der Photoemission dünner Kaliumschichten auf Quarzunterlage von ihrer Schichtdicke — wieder aufgenommen und fortgeführt. Außer der Vermeidung der störenden Elektronenemission aus der Unterlage gewinnt man dabei die Möglichkeit, an der *gleichen* Schicht den lichtelektrischen Effekt einerseits, die optische Reflexion und Durchlässigkeit und damit die Absorption andererseits zu messen und damit die absolute Quantenausbeute des Photoeffektes zu bestimmen*. Ferner ist durch Widerstandsmessungen der Anschluß an die Untersuchungen von Nossek [27] möglich.

Quarz als Schichtträger hat gegenüber ausgeprägten Ionenkristallen den Vorteil, daß die Wechselwirkung mit den Kaliumatomen der unmittelbar aufsitzenden Schicht nicht so stark ist. Man kann daher erwarten, daß auch bei dünnsten Schichten in besserer Näherung Eigenschaften des ungestörten Metalls gemessen werden. Andererseits haften die Kaliumatome wegen der schwächeren Wechselwirkung nur schlecht auf der Unterlage, so daß nur bei tiefen Temperaturen derselben Schichten, die schon bei geringsten Dicken zusammenhängend sind, entstehen können.

Um die eben erwähnten Meßmöglichkeiten voll auszunutzen, andererseits aber eine Kühlung des Schichtträgers zu ermöglichen, wurde dieser gemäß Fig. 1a ausgebildet. An ein unten zugeschmolzenes Quarzrohr, das mittels Übergangsstück an die Duranglasapparatur angeschmolzen ist, ist als Schichtträger eine 1,5 mm dicke optisch plane Platte aus Quarzglas angeschmolzen. Sie trägt zwei im Hochvakuum aufgedampfte Platinkontakte, zwischen denen die Kaliumschicht mittels Atomstrahl kondensiert wird. Unter der Quarzplatte befindet sich die Wolfram- bzw. Platinfolie; sie dient zur Messung der Atomstrahldichte nach der

* Über die Ergebnisse der spektralen Verteilung der Quantenausbeute wird in der folgenden Arbeit berichtet.

Ionisationsmethode*. Außerdem kann der lichtelektrische Effekt einer auf ihr unter den gleichen Bedingungen wie auf der Quarzplatte kondensierten Schicht gemessen und damit der Anschluß an die Untersuchungen

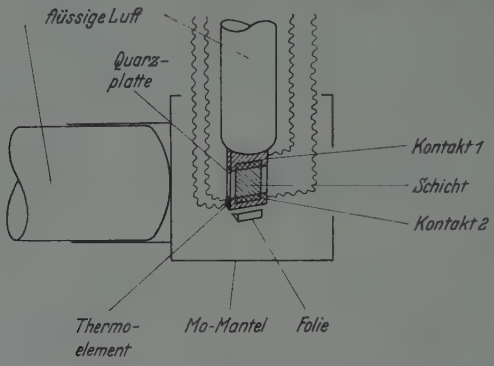


Fig. 1a. Schichtträger und Meßraum

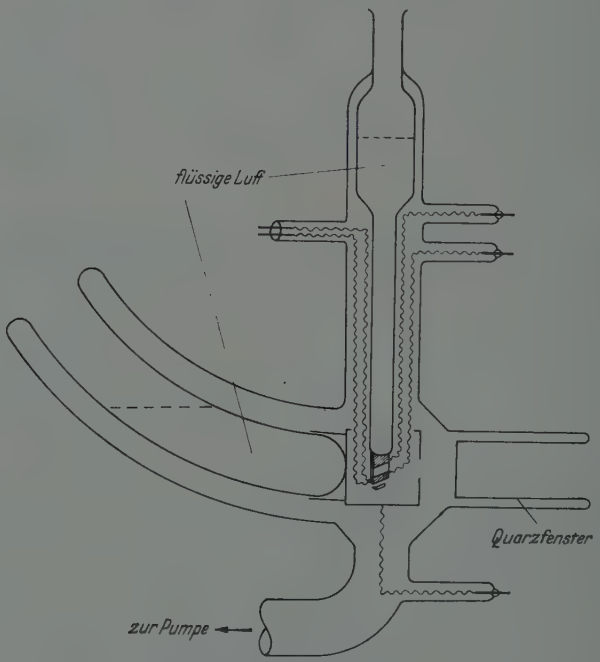


Fig. 1b. Apparat im Schnitt von vorn

des lichtelektrischen Effektes von Alkalischichten auf Metallunterlage von MAYER [*18*], [*19*], [*21*] hergestellt werden. Der ganze Meßraum ist von einem gekühlten Molybdänmantel umgeben, der als Gegenelektrode

* Siehe z.B. [*23*].

für die Messung des lichtelektrischen Effektes und des Ionenstromes dient, den Meßraum gegen elektrostatische Störungen abschirmt, und als Kondensationsstelle für vagabundierende Kalium- und kondensierbare Restgasatome wirkt; natürlich wird stets *zuerst* der Molybdänmantel und dann erst der Schichtträger gekühlt. Dank der guten Wärme-

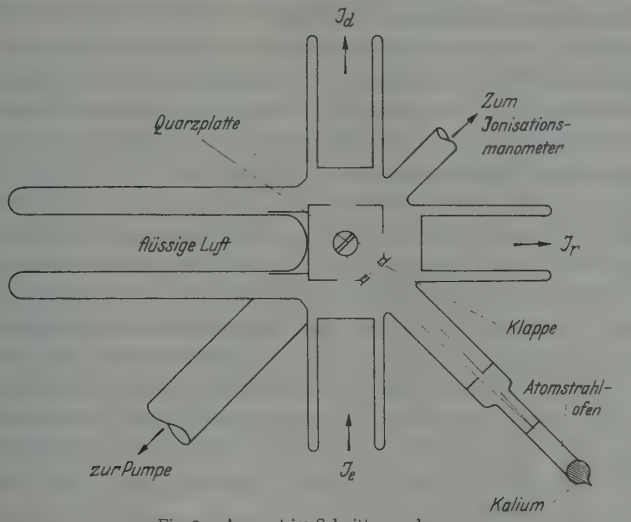


Fig. 2a. Apparat im Schnitt von oben

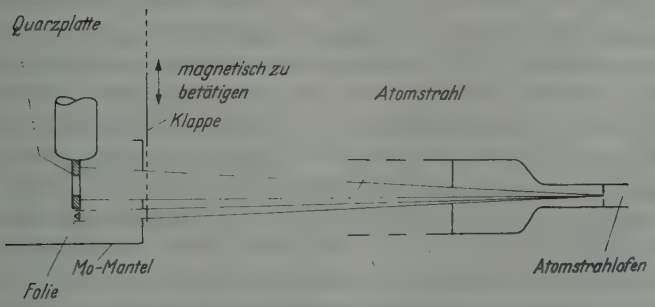


Fig. 2b. Atomstrahlengang

leitung des Quarzes sowie des thermischen Schutzes, den der gekühlte Molybdänmantel gegen Zustrahlung von außen bietet, nimmt bei Füllung des Quarzrohres mit flüssiger Luft die ganze Platte in kurzer Zeit die Temperatur der flüssigen Luft an, was mit Hilfe eines Thermoelementes kontrolliert wird.

Fig. 1b zeigt den ganzen Apparat im Schnitt von vorn, Fig. 2a von oben. Durch ein Quarzfenster fällt das Licht unter einem Einfallswinkel von 45° auf die Schicht, das reflektierte und durchgelassene Licht tritt durch zwei weitere Quarzfenster wieder aus. Der die Schicht

aufbauende Atomstrahl kommt, wie Fig. 2b zeigt, aus dem von außen elektrisch geheizten Atomstrahlofen; eine magnetisch betätigte jalousieartige Klappe ermöglicht es, ihn ganz abzusperren oder wahlweise auf die Quarzplatte oder die Folie oder auf beide fallen zu lassen, so daß auf Platte und Folie Schichten gleicher Dicke kondensiert werden können.

Der Apparat war über zwei Kühlfallen — eine davon mit Adsorptionskohle gefüllt — und einen Quecksilberverschluß unmittelbar an die dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe angeschmolzen. Er wurde zu Beginn, zusammen mit der an anderer Apparatur vorentgasten und aktivierten Adsorptionskohle, im elektrischen Ofen bei Temperaturen von 500° C entgast. Alle Metallteile sind entweder aus vakuumgeschmolzenem Metall hergestellt oder — wie der Molybdänmantel — vor dem Einbau an einer Hochvakuumpumpe mittels Hochfrequenzheizung ausgeglüht worden. Nach dem Entgasen und der Kühlung der Adsorptionskohle wurde das für diese Untersuchungen erforderliche hohe Vakuum von 10^{-10} bis 10^{-9} Torr erreicht, das mit einem Ionisationsmanometer nach ALPERT [*1*] gemessen wurde. Sollte die Diffusionspumpe über Nacht oder an Tagen, an denen nicht gemessen wurde, abgestellt werden, dann wurde der Quecksilberverschluß geschlossen. Der Druck stieg dabei während der sich über mehrere Wochen hinziehenden Messungen nie über 10^{-8} Torr; nach Öffnen des Verschlusses bei laufender Pumpe nahm er wieder auf Werte $<10^{-9}$ Torr ab.

Das Kalium wurde durch Reduktion von KCl mit im Vakuum doppelt destilliertem Kalzium erhalten und anschließend mehrmals im Hochvakuum destilliert. Es wurde in zugeschmolzenen Ampullen in den Apparat gebracht, die erst nach der Entgasung desselben gesprengt wurden; dann wurde es langsam in den Atomstrahlofen hinüberdestilliert.

Der eigentliche Meßvorgang verlief folgendermaßen: Nachdem die vorhergehende Schicht durch Heizen des unteren Teils des Quarzrohres mit einer Heizspirale auf etwa 400° C bei Kühlung des Molybdänmantels weggeheizt war und die Temperatur im Atomstrahlofen den für die Messung beabsichtigten Wert angenommen hatte, wurde das Quarzrohr gekühlt und zunächst die Atomstrahldichte gemessen. Das geschah entweder mit Hilfe der Ionisationsmethode durch Ionenstrommessung, oder meistens durch Messung des lichtelektrischen Effektes während des Schichtaufbaus auf der Folie; dieser durchläuft bei Wellenlängen aus dem ultravioletten Spektralbereich bei einer bestimmten Bedeckung, die von MAYER [*21*] zu $3{,}4 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² bei W und $3{,}5 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² bei Pt gemessen wurde*, einen Höchstwert, und aus der bis zum Erreichen

* Diese Werte wurden von MAYER unter der Voraussetzung ermittelt, daß die Ionisierungsausbeute bei der Ionisationsmethode 100% beträgt, da der von MAYER [*20*] gemessene Wert von 56% für W und 51% Pt wegen der Unsicherheit der der Berechnung zugrunde gelegten Dampfdruckwerte des K nicht genügend ge-

dieses Höchstwertes verstrichenen Zeit kann die Atomstrahldichte ermittelt werden. Während die Ionenstrommessung verhältnismäßig stark streuende Werte lieferte, war der Verlauf des lichtelektrischen Effektes auf der Folie bei Einstellung gleicher Temperaturen im Atomstrahlofen im Rahmen der Meßgenauigkeit vollkommen reproduzierbar. Deshalb wurde durchweg letztere Methode zur Messung der Atomstrahldichte benutzt.

Dann wurde mit dem Aufdampfen der Schicht begonnen und *während* des Schichtaufbaus der lichtelektrische Strom sowie die optische Reflexion und Durchlässigkeit* als Funktion der Zeit verfolgt. Der lichtelektrische Strom wurde mit der Methode des konstanten Ausschlages als Spannungsabfall an einem Hochohmwiderstand mit einem PASCHENschen Quadrantenelektrometer kurzer Schwingungsdauer gemessen.

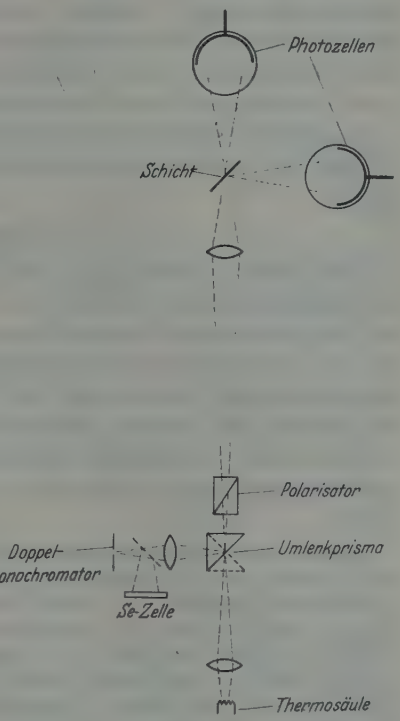


Fig. 3. Optischer Strahlengang

Den Strahlengang des zur Messung verwendeten Lichtes zeigt Fig. 3. Die Strahlung einer Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 500 wird in einem Spiegeldoppelmonochromator von LEISS (Spaltbreite 1 mm) bei Wellenlängen unter 450 mμ mit Quarz-, bei solchen über 450 mμ mit Flintglasprismen spektral zerlegt und fällt über ein Quarz-Umlenkprisma und den Polarisator (GLAN-THOMPSON-Prisma) auf die Schicht; Reflexion und Durchlässigkeit werden mit Hilfe zweier Photozellen gemessen. Durch Drehen des Umlenkprismas um 180° fällt die gleiche Strahlung auf eine mittels HEFNER-Normallampe geeichte Thermosäule und gestattet so die absolute Messung der pro Zeiteinheit einfallenden Energie. Die Konstanz des einfallenden Strahlungsflusses wurde mit einem Selenphotoelement der Firma Electrocell kontrolliert, das durch die an

sichert erschien (s. hierzu auch [*23*]). Die Ergebnisse von NOSSEK [*27*], CIRKLER [*8*] und ELBEL [*11*] bilden aber eine Stütze für diese niedrigen Werte, so daß sie der Einheitlichkeit wegen auch der Schichtdickenberechnung in dieser Arbeit zugrunde gelegt wurden.

* Siehe die Ergebnisse der folgenden Arbeit.

einer im Strahlengang befindlichen Quarzplatte reflektierte Strahlung beleuchtet wurde.

Nach Beendigung des Schichtaufbaus — die Aufdampfzeit wurde bis zu mehreren Stunden ausgedehnt — wurde an der fertigen Schicht häufig noch die spektrale Verteilung, die Stromspannungscharakteristik oder das Vektorverhältnis ermittelt. Während dieser Zeit — nochmals eine Stunde oder mehr — blieben die gemessenen Größen im Rahmen der Meßgenauigkeit vollkommen konstant, woraus geschlossen werden kann, daß Verunreinigungen der Oberfläche durch Kondensation von Restgas, sowie strukturelle Veränderungen der Schicht weitgehend ausblieben.

Nach dem Wegheizen dieser Schicht wurde der Vorgang bei anderer Wellenlänge oder Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes wiederholt.

IV. Meßergebnisse*

Die Messungen liefern also den Photostrom bei konstanter Einstrahlung als Funktion der Schichtdicke. Die Fig. 4a und b zeigen als Beispiele die Ergebnisse einer solchen Messung für die Wellenlängen $\lambda = 313\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 546\,\mathrm{m}\mu$ für Schichtdicken bis zu drei Atomlagen**. Selbst bei diesen dünnsten Schichten sind die Messungen gut reproduzierbar; wenn die Messung bei gleicher Wellenlänge und Schwingungsrichtung des Lichtes an zwei unmittelbar nacheinander kondensierten Schichten ausgeführt wurde, lagen die Meßpunkte im allgemeinen praktisch auf einer Kurve.

Nur die allerersten Schichten, die nach dem Ausheizen des Apparates kondensiert wurden, lieferten abweichende Resultate; anscheinend war bei ihnen die Kondensation behindert. Es müssen sich wohl zunächst durch die Berührung des Kaliums mit dem Quarz in genügender Anzahl Kondensationskerne bilden, die durch das einfache Wegheizen der Schicht offenbar nicht mehr zerstört werden.

Bei Bedeckungen, die kleiner sind als etwa eine Atomlage, ist der Widerstand der Schicht so hoch, daß infolge der einsetzenden Aufladung der Schicht nur ein Teil der ausgelösten Elektronen die Anode erreichen kann, wie durch gleichzeitige Widerstandsbeobachtungen festgestellt wurde. Das ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von MAYER und NOSSEK [*24*], die den Zusammenhang zwischen Einsatz der Leitfähigkeit und lichtelektrischem Effekt näher untersuchten. Mit der vorliegenden Meßanordnung kann der lichtelektrische Effekt also nur für Schichtdicken über einer Atomlage einwandfrei gemessen werden. Die Meßpunkte für kleinere Bedeckungen sind in den Fig. 4a und b zwar interessehalber mit eingezeichnet, sie haben jedoch nur ganz bedingte Bedeutung.

* Vorläufige Veröffentlichung siehe [*25*].

** Als Maß für die Schichtdicke dient die Zahl der K-Atome pro Flächeneinheit; außerdem ist die Zahl der Atomlagen angegeben; unter einer Atomlage sei eine Schicht von der Dicke der Gitterkonstanten $a = 5{,}25$ A.E. verstanden. Es ist 1 Atomlage $= 7{,}26 \cdot 10^{14}$ Atome/cm^2 $= 5{,}25$ A.E. Die Ausbeute ist angegeben in Amp/Watt;

$$1\ \mathrm{Amp/Watt} = 4{,}19\,\frac{\mathrm{Coul}}{\mathrm{cal}} = \frac{1240\,m\mu}{\lambda}\,\frac{\mathrm{Elektronen}}{\mathrm{Quant}}\,.$$

Der lichtelektrische Strom war bei Schichten, die auf der gekühlten Platte kondensiert wurden, schon bei wenigen Volt gesättigt, während bei einer bei Zimmertemperatur kondensierten Schicht bis 200 V *keine* Sättigung erreicht wurde. Eine solche schlechte Sättigung kann auf starke Oberflächenfelder zurückgeführt werden, die an unzusammenhängenden Schichten infolge von „Fleckenbildung" auftreten, oder auch durch einen hohen Schichtwiderstand verursacht sein. Man ersieht daraus, daß die auf gekühltem Träger entstandenen Schichten zusammenhängend sind, während man bei Zimmertemperatur keine zusammenhängenden Schichten erhält.

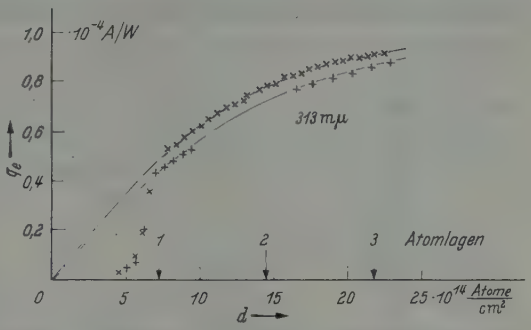


Fig. 4a. Beispiel zweier Messungen der Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission von Kaliumschichten auf Quarzunterlage für die Wellenlänge $\lambda = 313$ mμ; ohne Polarisator gemessen

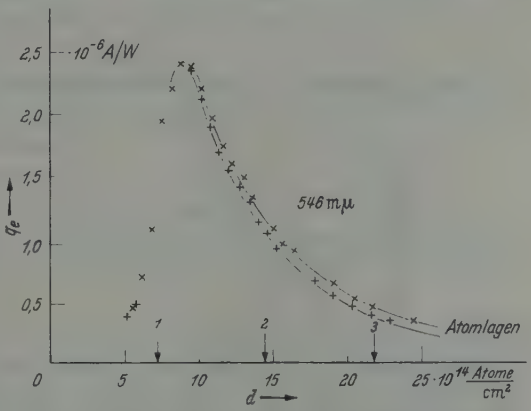


Fig. 4b. Beispiel zweier Messungen der Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission von Kaliumschichten auf Quarzunterlage für die Wellenlänge $\lambda = 546$ mμ; ohne Polarisator gemessen

Übereinstimmend mit den Erwartungen (s. Einleitung) ließen sich experimentell zwei Dickenbereiche trennen: Die für das hier gestellte Problem allein wichtigen Änderungen der Photoemission mit der Schichtdicke waren bereits abgeschlossen, bevor sich die durch die Abhängigkeit der Energiedichte der Strahlung von der Schichtdicke verursachten Änderungen bemerkbar machten.

Die Form der Kurven war hier unabhängig von der Richtung des elektrischen Vektors, sowie davon, ob das Licht von der Quarzseite oder der Vakuumseite einfiel; die Absorption ist bei Kalium so gering, daß ihr Einfluß sich erst bei größeren Dicken bemerkbar macht.

In den folgenden Fig. 5 bis 7 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Wellenlängen zusammenfassend dargestellt. Dabei ist im Interesse einer größeren Übersichtlichkeit der Ordinatenmaßstab jeder einzelnen Kurve

willkürlich so gewählt, daß die Kurven in ihrem Anfangsteil übereinstimmen.

Der untersuchte Wellenlängenbereich läßt sich bezüglich der Abhängigkeit des Photostromes von der Schichtdicke d in zwei Bereiche

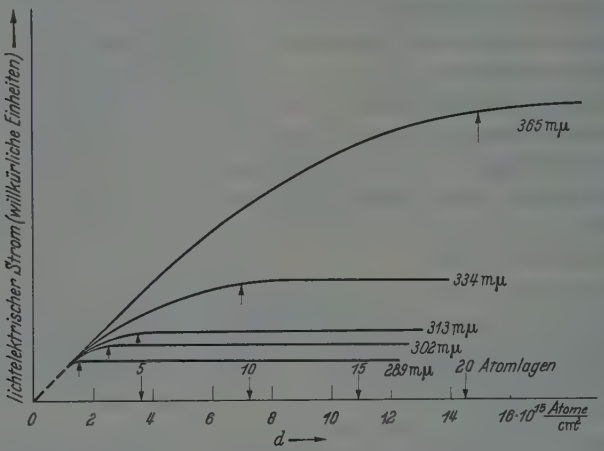


Fig. 5. Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission von Kaliumschichten auf Quarzunterlage für die Wellenlängen $\lambda = 289$ mμ bis $\lambda = 365$ mμ. Die Pfeile an den Kurven bezeichnen die in Fig. 8 aufgetragenen Austrittstiefen

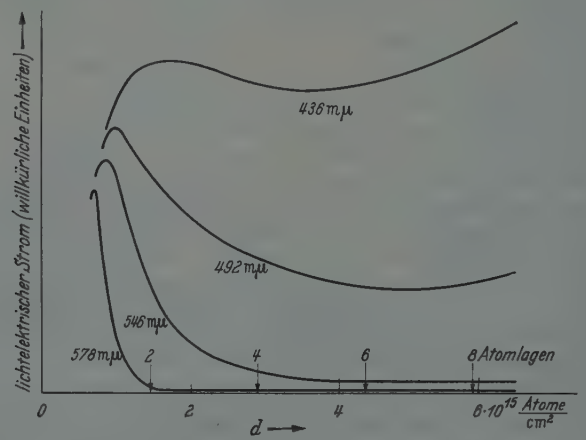


Fig. 6. Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission von Kaliumschichten auf Quarzunterlage für die Wellenlängen $\lambda = 436$ mμ bis $\lambda = 578$ mμ für Dicken bis zu 8 Atomlagen

einteilen. Für das Verhalten im ersten von der Grenzwellenlänge ferneren Bereich, der die Wellenlängen von 289 bis 400 mμ umfaßt (Fig. 5), gab Fig. 4a ein typisches Beispiel: Der lichtelektrische Strom steigt zuerst proportional, später schwächer mit der Zahl der aufgedampften K-Atome, und von einer bestimmten Dicke an wird er konstant. Charakteristisch ist die starke Wellenlängenabhängigkeit dieser Schichtdicke.

Anders ist das Verhalten im zweiten, der lichtelektrischen Grenze benachbarten Wellenlängenbereich zwischen 400 mμ und der langwelligen Grenze (Fig. 6), wofür Fig. 4b ein Beispiel gab. Hier durchläuft der lichtelektrische Strom bei Schichtdicken von etwa einer Atomlage einen Höchstwert, der um so schwächer ausgeprägt ist, je kürzer die Wellenlänge ist; bei $\lambda = 405$ mμ macht er sich nur noch als Sattel auf dem Anstieg bemerkbar. Bei der Wellenlänge $\lambda = 623$ mμ war in diesem Dickebereich ein gerade an der Grenze der Meßbarkeit ($\approx 10^{-14}$ Amp) liegender lichtelektrischer Strom vorhanden, der bei Überschreiten der

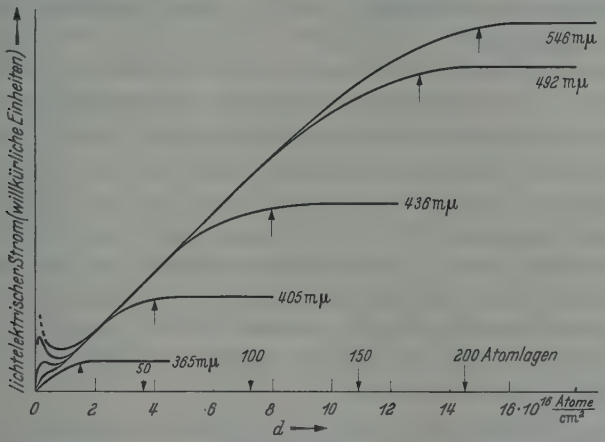


Fig. 7. Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission von Kaliumschichten auf Quarzunterlage für die Wellenlängen $\lambda = 365$ mμ bis $\lambda = 546$ mμ für größere Schichtdicken. Die Pfeile an den Kurven bezeichnen die in Fig. 8 aufgetragenen Austrittstiefen

Dicke von einer Atomlage völlig wieder verschwand. Fig. 7 zeigt das Verhalten der Kurven aus diesem zweiten Wellenlängenbereich für größere Dicken. Man erkennt, daß nach dem Abklingen des Maximums ihr Verlauf sich demjenigen der Kurven des ersten Wellenlängenbereichs nähert: Auch sie zeigen ein schwächer werdendes Ansteigen, und schließlich ein Einbiegen in einen konstanten Wert, und die Wellenlängenabhängigkeit der zugehörigen Schichtdicke bildet die Fortsetzung derjenigen des ersten Wellenlängenbereichs.

V. Deutung der Meßergebnisse

Schon aus dem allgemeinen Verlauf dieser Ergebnisse geht hervor, daß eine Beantwortung der in der Einleitung gestellten Fragen möglich ist:

1. Das Ansteigen des lichtelektrischen Effektes bis zu Schichtdicken von vielen Atomlagen bei Wellenlängen zwischen etwa 350 mμ und der langwelligen Grenze ergibt einwandfrei das Überwiegen des Volumen-

effektes in diesem Spektralbereich. Die Schichtdicke, bei der der Übergang in den konstanten Wert erfolgt, nimmt mit abnehmender Wellenlänge ab, und die Extrapolation dieser Abhängigkeit ermöglicht das Verständnis auch für das Verhalten bei Wellenlängen unter 350 mμ. Der in diesem Spektralbereich schon bei einer Schichtdicke von ganz wenigen Atomlagen stattfindende Übergang in den konstanten Wert kann nicht als Anzeichen für einen Oberflächeneffekt gedeutet werden, denn dann müßte diese Schichtdicke nach den Überlegungen in Abschnitt I von der Wellenlänge unabhängig sein; sie erweist sich jedoch auch hier noch von der Wellenlänge abhängig, und ihre geringe Größe ist nach der erwähnten Extrapolation zu erwarten. *Damit ist die erste Frage in dem Sinne beantwortet, daß bei Kalium im ganzen untersuchten Spektralbereich von 280 mμ bis zur langwelligen Grenze der Volumeneffekt überwiegt*.*

2. Aus jener Schichtdicke, bei der der lichtelektrische Effekt konstant wird, läßt sich daher die Reichweite der Photoelektronen entnehmen.

Man erkennt, daß diese Schichtdicke stark von der Wellenlänge der auslösenden Strahlung, d.h. die Reichweite stark von der Energie der Photoelektronen abhängt. Sie wächst von Werten von etwa zwei Atomlagen ≈ 10 A.E. bei Wellenlängen um 300 mμ, entsprechend einer Energie der Photoelektronen im Metall von etwa 6 eV (s. unten), bis auf etwa 200 Atomlagen ≈ 1000 A.E. bei Wellenlängen um 500 mμ, entsprechend einer Energie von etwa 4,5 eV.

Bevor im nächsten Abschnitt auf eine mögliche Deutung dieser Energieabhängigkeit eingegangen wird, sei noch kurz das Emissionsmaximum erörtert, das im Spektralbereich zwischen etwa 400 mμ und der langwelligen Grenze bei dünnsten Schichten von etwa einer Atomlage auftritt. Für seine Deutung bestehen verschiedene Möglichkeiten: Man kann es entweder auf einen bei so dünnen Schichten auftretenden besonderen Mechanismus der optischen Absorption, etwa auf eine Photoionisation adsorbierter Atome nach GUDDEN und POHL [*31*] und DE BOER [*2*] oder auf einen „selektiven Photoeffekt dünner Schichten" nach FRÖHLICH [*13*], oder aber nur auf eine Verschiebung der Grenzwellenlänge zurückführen. Aus diesen Kurven allein kann zwischen diesen Deutungsmöglichkeiten nicht entschieden werden. Diese Entscheidung wird jedoch auf Grund von Messungen der optischen Absorption möglich, die mit einer besonders empfindlichen Differentialmethode gerade in diesem Bereich dünnster Schichten gleichzeitig mit der vorliegenden Untersuchung von ELBEL [*11*] durchgeführt wurden. Sie ergaben, daß das Maxi-

* Die davon abweichende Folgerung von MAYER [*22*] ist auf folgenden Umstand zurückzuführen: Wie aus Fußnote 1 seiner Veröffentlichung hervorgeht, waren die gesamten Aufzeichnungen der quantitativen Meßergebnisse jener Untersuchungen, die darüber hinaus zu jenem Zeitpunkt noch nicht beendet waren, durch Kriegseinwirkung verlorengegangen. Die damals hauptsächlich untersuchten ultravioletten Linien, die, wie auch in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, schon von sehr geringen Schichtdicken an Konstanz des lichtelektrischen Effektes ergeben, mußten ohne die in der Erinnerung leider unmögliche genaue Rekonstruktion des Kurvenverlaufs den Schluß nahelegen, daß es sich um einen reinen Oberflächeneffekt handelt.

mum im Photoeffekt *nicht* einfach auf optische Anomalien zurückgeführt werden kann. Daraus ist wohl zu schließen, daß dieses Maximum durch den zweiten Effekt, eine Verschiebung der Grenzwellenlänge zu größeren Werten, verursacht wird. Auf eine mögliche Erklärung dafür soll ebenfalls in Abschnitt VI ganz kurz eingegangen werden.

VI. Die Energieabhängigkeit der Reichweite

Zunächst ist die Frage zu klären, wie man aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 5 und 7 die Reichweite ermitteln kann. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, daß an der Emission bei Einstrahlung einer Frequenz ν Elektronen eines ganzen Energiebereichs beteiligt sind:

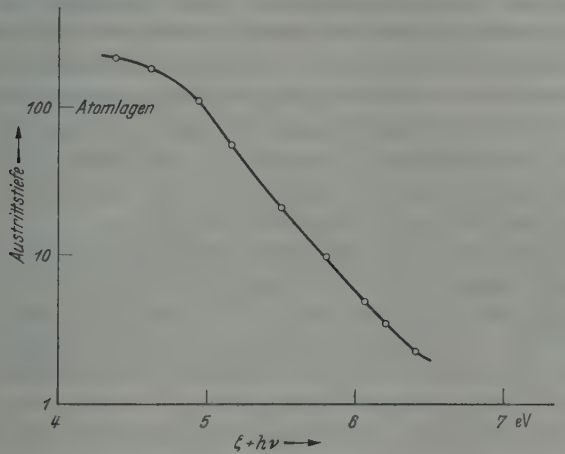


Fig. 8. Austrittstiefe der Photoelektronen in Kalium in Abhängigkeit von ihrer Maximalenergie $\zeta + h\nu$ im Metall

Die Elektronenenergien nach dem Austritt liegen zwischen Null und der der Frequenz ν entsprechenden Maximalenergie $h\nu - \varphi$ (φ = Austrittsarbeit). Wenn die Reichweite nicht sehr stark von der Energie abhängig wäre, ließe sich durch Einführung geeigneter Mittelwerte trotzdem noch eine quantitative Auswertungsmethode angeben, bei der hier gefundenen starken Energieabhängigkeit gelingt dies jedoch nicht mehr. Andererseits macht sich gerade wegen dieser starken Abhängigkeit ein Fehler in der Bestimmung der Reichweite nur wenig bemerkbar.

Es wurde daher so vorgegangen, daß die Schichtdicken, bei denen der Anstieg im wesentlichen abgeschlossen ist (sie sind in den Fig. 5 und 7 durch Pfeile an den Kurven gekennzeichnet), in der Fig. 8 als Austrittstiefen als Funktion der Maximalenergie $\zeta + h\nu$ der Photoelektronen im Metall aufgetragen wurden (ζ = FERMIsche Grenzenergie; $\zeta_K = 2{,}1$ eV). Die Austrittstiefe beim Wert $\zeta + h\nu$ entspricht dann der Reichweite eines Elektrons, dessen Energie ein Mittelwert der bei dieser Frequenz in Frage kommenden Energien ist und wegen der Form der Energieverteilung (METHFESSEL [26]) nahe an der Maximalenergie $\zeta + h\nu$ liegt.

Trotz dieser Schwierigkeit einer exakten Auswertung ergibt sich eine glatte Form der Energieabhängigkeit: Die Austrittstiefe steigt von

Werten von wenigen Atomlagen bei Wellenlängen um 300 mμ (Elektro
nenenergie im Metall ≈ 6 eV über dem unteren Rand des Leitungsbandes
sehr steil auf Werte um 200 Atomlagen bei der lichtelektrischen Grenz
(Elektronenenergie = 4,35 eV über dem unteren Rand des Leitungs
bandes).

Wie ist diese starke Zunahme der Reichweite mit abnehmende
Elektronenenergie zu deuten?

Bevor auf die Beantwortung dieser Frage eingegangen wird, sei au
die wichtige Tatsache hingewiesen, daß diese Reichweite nicht da
mindeste zu tun hat mit der mittleren freien Weglänge der Leitfähig
keitstheorie. Während für die Elektronenemission die *Energie* de
einzelnen Elektrons maßgebend ist, wird die Leitfähigkeit durch de
Impuls bestimmt, den ein elektrisches Feld dem *gesamten* Elektronenga
erteilt. Entsprechend definiert man die mittlere freie Weglänge der Leit
fähigkeit im Unterschied zur Reichweite (s. Einleitung) als die Strecke
die ein Leitungselektron zurücklegt, bis ein ihm erteilter Zusatzimpul
bis auf den e-ten Teil ans Gitter abgegeben ist.

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander ist also für di
mittlere freie Weglänge der Leitfähigkeit belanglos, da sich dabei de
Gesamtimpuls des Elektronengases nicht ändert. Es zählt nur di
Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Wärmeschwingunge
des Gitters, d.h. Absorption und Emission von Phononen, und mi
Gitterfehlern; beide Prozesse ändern aber die Energie des einzelne
Elektrons praktisch nicht, spielen also für die Reichweite der Photo
elektronen in Metallen keine Rolle: Die Energie der Schallquanten is
nämlich im Verhältnis zur Elektronenenergie sehr klein, und die Wech
selwirkung mit einer Fehlstelle kommt einem Stoß gegen ein feste
Hindernis gleich; d.h. in erster Näherung nimmt das Elektronenga
wohl Impuls, aber keine Energie aus dem elektrischen Feld auf, wei
fast ebenso viele Elektronen durch das Feld verzögert werden (als
Energie abgeben) wie beschleunigt werden (also Energie aufnehmen)
Dagegen unterliegt bei Zusammenstößen der Elektronen untereinande
die Energie des einzelnen Elektrons starken Änderungen.

Die Reichweite der Photoelektronen wird also in Metallen allei
durch die Elektron—Elektron-Wechselwirkung bestimmt, die mittler
freie Weglänge der Leitungselektronen durch die Elektron—Phonon
und Elektron—Störstellen-Wechselwirkung.

Über diese für den lichtelektrischen Effekt und die Sekundärelek
tronenemission gleichermaßen wichtige Größe lag bis vor ganz kurze
Zeit nur eine einzige grobe Abschätzung von BETHE [*38*] vor, nach de
die Reichweite nur wenige Atomdurchmesser betragen sollte; über ihr
Energieabhängigkeit war gar nichts bekannt. Das hatte seinen Grund i
der Schwierigkeit einer Theorie der Elektron—Elektron-Wechselwirkung

Wegen des langsamen Abfalls des COULOMB-Potentials läßt sich diese Wechselwirkung nicht mehr durch aufeinanderfolgende Stöße *individueller* Elektronen annähern, sondern jedes Elektron steht *gleichzeitig* in Wechselwirkung mit *allen* anderen Elektronen.

In den letzten Jahren ist jedoch von PINES und BOHM [3], [4], [29], [30] eine Methode entwickelt worden, um die Elektron—Elektron-Wechselwirkung in Metallen theoretisch zu behandeln. Sie beruht auf der Vorstellung eines „Plasmas", das von dem Elektronengas der Leitungselektronen zusammen mit der positiven Ladung der Atomrümpfe gebildet wird. Die Ergebnisse dieser theoretischen Überlegungen lassen sich in folgender Weise kurz zusammenfassen: Die Wechselwirkung läßt sich in zwei Anteile aufspalten,

a) die „kollektive Wechselwirkung" und
b) die „Wechselwirkung individueller Teilchen".

Der kollektive Anteil hat zwei Wirkungen: Erstens fehlt in der Nachbarschaft eines jeden Elektrons gerade ein Elektron, d.h. das Elektron polarisiert seine Umgebung, es schirmt sich selber ab, ähnlich wie ein Ion in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte. Als quantitatives Maß der Abschirmung kann man einen Abschirmradius, den DEBYE-Radius einführen. — Zweitens kann das Plasma als Kollektiv zu Eigenschwingungen der Eigenfrequenz

$$\nu_P = \frac{1}{2\pi} \sqrt{N e^2/\varepsilon_0 m}$$

angeregt werden (N = Zahl der Elektronen/cm³).

Die individuelle Wechselwirkung ist die Wechselwirkung der einzelnen *abgeschirmten* Elektronen, der „DEBYE-Kugeln" miteinander; wegen der Abschirmung fällt das Wechselwirkungspotential viel schneller ab (exponentiell), so daß sich dieser Teil der Wechselwirkung durch Einzelstöße der individuellen DEBYE-Kugeln beschreiben läßt.

Es sei kurz darauf hingewiesen, daß diese Plasmavorstellung auch ein Verständnis für eine Abnahme der Austrittsarbeit für dünnste Schichten ermöglicht: Den Hauptanteil der Austrittsarbeit stellt das Abschirmungspotential (Polarisationspotential, Bildkraftpotential) des abgeschirmten Elektrons gegen seine Umgebung dar. Wird daher die Schichtdicke vergleichbar mit dem Abschirmradius oder gar kleiner, dann kann sich das Elektron nicht mehr völlig abschirmen, das Bildkraftpotential muß abnehmen. Da nun nach PINES [29], [30] der Abschirmradius gerade von der Größenordnung des Gitterabstandes ist, ist also eine solche Abnahme der Austrittsarbeit gerade in dem Schichtdickenbereich von etwa einer Atomlage zu erwarten, in dem hier das Wiederansteigen der Photoemission mit abnehmender Dicke beobachtet wird (Fig. 6)*.

Bestimmend für die Größe der Reichweite sind die beiden Möglichkeiten des Energieverlustes eines angeregten Elektrons:

* Siehe auch THOMAS [43].

Erstens die quantenhafte Anregung einer Plasmaschwingung der Energie $h\nu_P$ durch kollektive Wechselwirkung,

zweitens die Übertragung von Energie auf individuelle Elektronen durch Einzelstöße mit den DEBYE-Kugeln, die nicht quantenhaft erfolgt.

Der erste Mechanismus ist natürlich nur dann möglich, wenn die Energie des Elektrons ausreicht, um eine solche Plasmaschwingung anzuregen; langsamere Elektronen können nur durch individuelle Wechselwirkung Energie verlieren.

Die Energie eines Plasmaschwingungsquants für Kalium ergibt sich nach obiger Formel zu 4,36 eV, nach den experimentellen Ergebnissen von MARTON und LEDER [17] aus den diskreten Energieverlusten schneller Elektronen zu 3,8 eV*, fällt also größenordnungsmäßig gerade in den Energiebereich, in dem hier die starke Änderung der Reichweite mit der Energie beobachtet wird. Daher kann man versuchen, die Zunahme der Reichweite mit abnehmender Elektronenenergie auf die Unmöglichkeit der Anregung von Plasmaschwingungen durch zu langsame Elektronen zurückzuführen, so daß für sie nur die Möglichkeit von Energieverlusten durch individuelle Wechselwirkung übrigbleibt. Man hätte dann hier eine Parallele zum FRANCK-HERTZ-Versuch, wo ja auch zu langsame Elektronen keine Energie mehr durch Anregung eines Systems (dort der Hg-Atome) verlieren können, das nur diskreter Anregungsstufen fähig ist.

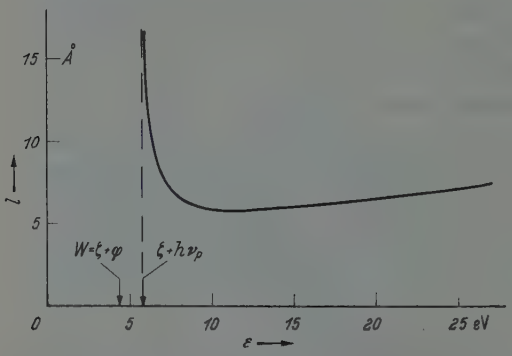


Fig. 9. Mittlere freie Weglänge l eines Elektrons für die Emission eines Plasmaquants für Kalium in Abhängigkeit von der Elektronenenergie ε im Metall, berechnet nach Formel (23) im Anhang

Für eine quantitative Behandlung hätte man die mittlere freie Weglänge eines Elektrons für die spontane Emission** eines Plasmaquants in Abhängigkeit von seiner Energie auszurechnen. Bisher ausgeführte Rechnungen (PINES [30]; FERRELL [12]), sind nur für große Energien

* Die Dispersionstheorie ergibt für die Lichtfrequenz ν_1, bei der bei den Alkalimetallen Brechungsindex n und Absorptionsindex k einander gleich sind, dieselbe Gleichung $\nu_1 = (1/2\pi) \cdot \sqrt{Ne^2/\varepsilon_0 m}$ (z. B. SCHOPPER [37]) wie für die Plasmafrequenz (s. auch FERRELL [12]). Aus den Werten von IVES und BRIGGS [15] für n und k folgt $h\nu_1 = 3{,}65$ eV in guter Übereinstimmung mit obigem Wert von MARTON und LEDER.

** Für alle in Frage kommenden Temperaturen gilt $h\nu_P \gg kT$, daher sind keine Plasmaquanten thermisch angeregt, und ein Energieverlust kann nur durch *spontane* Emission erfolgen.

gültig und können daher auf das hier vorliegende Problem nicht angewendet werden. Im Anhang wird deshalb eine Rechnung mitgeteilt, die auch für kleine Elektronenenergien gültig ist. Als Ergebnis dieser Rechnung ist in Fig. 9 diese mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen. Man erkennt vor allem zwei Merkmale:

Erstens kann ein Elektron mit einer Energie $E < \zeta + h\nu_P = 5{,}8$ eV durch den hier betrachteten Prozeß überhaupt keine Energie verlieren; dieses Ergebnis erhält man natürlich auch ohne Rechnung sofort aus der Überlegung, daß die Energie des Elektrons nach der Emission des Plasmaquants wegen des PAULI-Verbots noch über der FERMIschen Grenzenergie ζ liegen muß. Ein Energieverlust dieser Elektronen kann also nur durch den zweiten Anteil an der Wechselwirkung, die Zusammenstöße mit den individuellen DEBYE-Kugeln, stattfinden.

Zweitens ist die Wegstrecke l, die die Elektronen mit einer Energie $E > \zeta + h\nu_P = 5{,}8$ eV im Mittel durchlaufen, bis sie durch Emission eines Plasmaquants die Energie $h\nu_P$ verlieren, und daher auch nicht mehr austreten können*, außerordentlich klein; die Energieverluste dieser Elektronen werden also sicher fast ausschließlich durch die kollektive Wechselwirkung bestimmt. Quantitative Gültigkeit der Störungsrechnung ist wegen dieser außerordentlich kleinen Werte von l allerdings wohl nicht mehr zu erwarten.

Qualitativ gibt jedoch die Rechnung die experimentell gefundene Energieabhängigkeit der Reichweite recht gut wieder: Die bei Wellenlängen um 300 mμ hauptsächlich angeregten schnellen Elektronen haben wegen der hohen Wahrscheinlichkeit für die Emission von Plasmaquanten eine äußerst kurze Reichweite, während die bei größeren Wellenlängen angeregten langsameren Elektronen ihre Energie nur durch Einzelstöße abgeben können, was zu einer wesentlich längeren Reichweite führt.

Eine Berechnung dieser durch den individuellen Teil der Wechselwirkung verursachten Reichweite hätte nach einer ähnlichen Methode zu erfolgen, wie sie WOLFF [47] für die Sekundärelektronenemission angegeben hat. Qualitativ läßt sich jedoch folgendes sagen: Aus Formel (20) zusammen mit Fig. 1 seiner Arbeit ergeben sich für die mittlere freie Weglänge der Einzelstöße für Kalium in dem hier interessierenden Energiebereich Werte von etwa 50 bis 80 A.E. Da jedoch die Stöße mit kleinem Energieverlust am wahrscheinlichsten sind, kann ein Elektron im Mittel mehrere Stöße machen, bis seine Energie zum Austritt nicht mehr ausreicht: Auf die Reichweite kommen hier mehrere freie Weglängen. Man erkennt daher, daß der für die größeren Wellenlängen

* In dem hier betrachteten Wellenlängenbereich ist die Energie der angeregten Elektronen so klein, daß sie nach Abzug der Energie $h\nu_P$ zum Austritt nicht mehr ausreicht: Die Reichweite ist gleich der mittleren freien Weglänge l.

experimentell gefundene Wert der Reichweite von etwa 1000 A.E. durchaus mit der Theorie verträglich ist.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß sich die experimentell gefundenen Reichweiten sowohl in der Form ihrer Energieabhängigkeit als auch in ihren absoluten Werten mit Hilfe der Plasmavorstellung befriedigend deuten lassen.

VII. Anhang

Es soll die Wahrscheinlichkeit dafür ermittelt werden, daß ein Elektron mit der Energie ε und dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ im Metall ein Plasmaschwingungsquant mit der Energie $\hbar\omega_P$ ($\omega_P = 2\pi\nu_P$) und dem Wellenzahlvektor $\mathfrak{q}$ spontan emittiert. Vereinfachend soll angenommen werden, daß erstens die Plasmafrequenz ω_P von der Wellenzahl $\mathfrak{q}$ unabhängig ist, daß also für alle $\mathfrak{q}$

$$\omega_P = \sqrt{N e^2/\varepsilon_0 m} \tag{1}$$

gilt, und daß zweitens die Energie ε des Elektrons von seiner Wellenzahl $\mathfrak{k}$ wie bei völlig freien Elektronen abhängt:

$$\varepsilon = \hbar^2 k^2/2m. \tag{2}$$

Nun besteht aber nach einem fundamentalen Satz der Quantenstatistik zwischen den drei elementaren Übergangswahrscheinlichkeiten, derjenigen für *spontane* Emission eines Quants $W^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}|_{\text{spont. Em.}}$, derjenigen für von *einem* vorhandenen Quant induzierte Emission $W^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}|_{\text{ind. Em.}}$ und derjenigen für durch *ein* vorhandenes Quant hervorgerufene Absorption $W^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{k}+\mathfrak{q}}|_{\text{Abs.}}$ die Beziehung

$$W^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}|_{\text{spont. Em.}} = W^{\mathfrak{k}}_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}|_{\text{ind. Em.}} = W^{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}}_{\mathfrak{k}}|_{\text{Abs.}}, \tag{3}$$

so daß sich die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission etwa durch Berechnung derjenigen für induzierte Emission ergibt.

Es ist also die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Zustand $\mathfrak{k}$ in den Zustand $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - \mathfrak{q}$ unter dem Einfluß einer Plasmawelle

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \sin(\mathfrak{q} \cdot \mathfrak{r} - \omega_P t)$$

zu ermitteln, deren Amplitude so normiert ist, daß die Gesamtenergie dieser Welle gerade gleich $\hbar\omega_P$ ist. Das bedeutet wegen $E_{\text{kin}} = E_{\text{pot}}$

$$E = 2E_{\text{pot}} = -2\frac{\varepsilon_0}{2}\int \Phi\, \Delta\Phi\, d\mathfrak{r} = \hbar\omega_P, \tag{4}$$

woraus sich

$$\Phi_0^2 = \frac{2\hbar\omega_P}{\varepsilon_0 q^2 \cdot V} \tag{5}$$

ergibt. Darin ist V das Metallvolumen.

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für diesen Übergang ist

$$c_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}'} = -\frac{i}{\hbar}\int H_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon-\varepsilon')t}\, dt \tag{6}$$

mit dem Matrixelement

$$H_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}} = \int \psi_{\mathfrak{k}}^{*}\, e\Phi\, \psi_{\mathfrak{k}'}\, d\mathfrak{r}. \tag{7}$$

Mit ebenen Elektronenwellen

$$\psi_{\mathfrak{k}} = V^{-\frac{1}{2}} e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}} \tag{8}$$

wird unter Verwendung der DIRACschen δ-Funktion

$$\left.\begin{aligned} H_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}} &= \frac{8\pi^3 e\,\Phi_0}{V\cdot 2i}\cdot\left\{\delta(\mathfrak{k}'-\mathfrak{k}-\mathfrak{q})\, e^{\;i\omega_P t} - \delta(\mathfrak{k}'-\mathfrak{k}+\mathfrak{q})\, e^{-i\omega_P t}\right\} \\ &= H_{\text{Abs.}} + H_{\text{ind. Em.}}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für induzierte Emission kommt nur der zweite Anteil in Betracht, so daß man für die Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$\left.\begin{aligned} &c_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}\big|_{\text{ind. Em.}} = \\ &= \frac{e\,\Phi_0}{2\hbar}\cdot\frac{8\pi^3}{V}\cdot\delta(\mathfrak{k}'-\mathfrak{k}+\mathfrak{q})\cdot\frac{\sin\left[\frac{1}{2\hbar}(\varepsilon'-\varepsilon+\hbar\omega_P)\,t\right]}{\frac{1}{2\hbar}(\varepsilon'-\varepsilon+\hbar\omega_P)}\cdot e^{\frac{i}{2\hbar}(\varepsilon'-\varepsilon+\hbar\omega_P)t} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

erhält. Nun ist für $t \gg 1/x$

$$\frac{\sin^2 x\,t}{x^2} = \pi\, t\cdot\delta(x), \tag{11}$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach $t = 1$ sec der Übergang $\mathfrak{k}\to\mathfrak{k}'$ erfolgt ist, beträgt

$$\left.\begin{aligned} &w_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}\big|_{\text{ind. Em.}} = |c_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}|^2 = \\ &= \frac{\pi e^2\Phi_0^2}{4\hbar^2}\cdot\left[\frac{8\pi^3}{V}\right]\cdot\left[\delta(\mathfrak{k}'-\mathfrak{k}+\mathfrak{q})\right]^2\cdot\delta\left[\frac{1}{2\hbar}(\varepsilon'-\varepsilon+\hbar\omega_P)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Entsprechend erhält man, wie nach (3) zu fordern,

$$w_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}\big|_{\text{Abs.}} = w_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}}\big|_{\text{ind. Em.}}. \tag{13}$$

Die beiden in (12) auftretenden δ-Funktionen bewirken, daß die Übergangswahrscheinlichkeit w nur dann von Null verschieden ist, wenn sowohl der Impulssatz

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - \mathfrak{q} \tag{14}$$

als auch der Energiesatz

$$\varepsilon' = \varepsilon - \hbar\omega_P \tag{15}$$

erfüllt sind.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron nach 1 sec durch *spontane* Emission irgendeines beliebigen Plasmaquants $\mathfrak{q}$ in den Zustand $\mathfrak{k}'$ übergegangen ist, ist nach (3) identisch mit derjenigen für induzierte Emission. Man erhält sie daher aus (12) durch Multiplikation mit der Zahl $\frac{V}{8\pi^3} d\mathfrak{q}$ der Plasmazustände im Intervall $d\mathfrak{q}$ und Integration über $\mathfrak{q}$ zu

$$W_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{k}'} = \int w_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}} \cdot \frac{V}{8\pi^3} d\mathfrak{q} = \frac{\pi e^2 \Phi_0^2}{4\hbar^2} \cdot \delta\left[\frac{1}{2\hbar}(\varepsilon' - \varepsilon + \hbar\omega_P)\right]. \tag{16}$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Streuung des Elektrons um den Winkel ϑ in den Raumwinkel $d\Omega = 2\pi \sin\vartheta \, d\vartheta$ ergibt sich durch Multiplikation mit der Zahl der Endzustände* im Intervall

$$d\mathfrak{k}' = k'^2 \, dk' \, d\Omega$$

und Integration über k' unter Beachtung von (2) zu**

$$\left.\begin{aligned} W(\vartheta)\, d\Omega &= \int_0^\infty W_{\mathfrak{k}'}^{\mathfrak{k}} \frac{V}{8\pi^3} k'^2 \, dk' \, d\Omega \\ &= \frac{V m e^2 \Phi_0^2}{16\pi^2 \hbar^3} \cdot k' \, d\Omega . \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Durch Einsetzen von (5) erhält man

$$W(\vartheta)\, d\Omega = \frac{1}{2\pi a_B} \cdot \frac{\omega_P \cdot k'}{q^2} \cdot d\Omega , \tag{18}$$

wobei

$$a_B = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 0{,}529 \text{ A.E.}$$

der BOHRsche Wasserstoffatomradius ist. k' und q sind aus k und ϑ nach (14) und (15) zu

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos\vartheta \tag{19}$$

und

$$k'^2 = k^2 - 2m\omega_P/\hbar \tag{20}$$

zu berechnen. Nun liefert die Theorie (PINES [29]) einen Maximalwert der Wellenzahl der Plasmaschwingungsquanten $q = q_m$, woraus sich nach (19) ein maximaler Streuwinkel ϑ_m ergibt. Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron nach 1 sec überhaupt einen Energieverlust erfahren hat, ist die Integration von $W(\vartheta)$ über den Streu-

* Da der Spin des Elektrons bei der Emission des Plasmaquants erhalten bleiben muß, ist diese Zahl nur $1 \cdot \frac{V}{8\pi^3} d\mathfrak{k}'$.

** Diese Formel stimmt im Grenzfall $\varepsilon \gg \hbar\omega_P$, d.h. $k' \approx k$, mit einer Formel von BUSSE und SAUTER [7] für die spontane Emission eines Schallquants durch ein Leitungselektron überein.

winkel ϑ daher nur bis zu diesem Wert ϑ_m zu erstrecken. Ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des Endzustandes f', dann ist $W(\vartheta)$ wegen des PAULI-Prinzips noch mit $1-f'$ zu multiplizieren. Für in Frage kommende Temperaturen ist $f'=0$ oder 1, je nachdem der Endzustand über oder unter der FERMIschen Grenzenergie ζ liegt. Man erhält daher

$$W=\int_0^{\vartheta_m} W(\vartheta)\cdot(1-f')\cdot 2\pi\sin\vartheta\,d\vartheta=\frac{1}{4a_B}\cdot\frac{\omega_P}{k}\cdot\ln\frac{q_m^2}{(k-k')^2}\quad\text{für } k'>k_F,$$
$$=0\qquad\qquad\qquad\qquad\text{für } k'<k_F,\qquad(21)$$

wenn k_F die zur FERMIschen Grenzenergie ζ gehörige Wellenzahl ist. Die Wegstrecke, die ein Elektron der Geschwindigkeit $v=\hbar k/m$ im Mittel durchläuft, bis es durch spontane Emission eines Plasmaquants die Energie $\hbar\omega_P$ verliert, ist*

$$l=\frac{\hbar k}{m}\cdot\frac{1}{W}=4a_B\cdot\frac{\hbar^2k^2}{2m\hbar\omega_P}\cdot\frac{1}{\ln\frac{q_m^2}{(k-k')^2}}\qquad\text{für}\quad k'>k_F,$$
$$=\infty\qquad\qquad\qquad\qquad\text{für}\quad k'<k_F.\qquad(22)$$

Nun ist nach PINES [30] das Verhältnis des Maximalwerts q_m der Wellenzahl des Plasmaquants zur Wellenzahl k_F der Elektronen mit der FERMIschen Grenzenergie für Kalium gleich 0,73, so daß sich mit (2) für die mittlere freie Weglänge

$$l=4a_B\cdot\frac{\varepsilon}{\hbar\omega_P}\cdot\frac{1}{\ln 0{,}53\zeta-2\ln\left[\sqrt{\varepsilon}-\sqrt{\varepsilon-\hbar\omega_P}\right]}\qquad\text{für}\quad\varepsilon'>\zeta+\hbar\omega_P$$
$$=\infty\qquad\qquad\qquad\qquad\text{für}\quad\varepsilon'<\zeta+\hbar\omega_P\qquad(23)$$

ergibt**. Sie ist in Fig. 9 mit den Werten

$$\hbar\omega_P=3{,}7\text{ eV};\qquad\zeta=2{,}1\text{ eV}$$

für Kalium in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen.

Herrn Professor Dr. MAYER danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine Unterstützung während ihrer Durchführung, ebenso allen Institutskollegen für anregende Diskussionen. Dank gebührt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln.

Literatur

[1] ALPERT, D.: J. Appl. Phys. **24**, 860 (1953). — [2] BOER, J.H. DE: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Leipzig 1937. — [3] BOHM, D., and D. PINES: Phys. Rev. **82**, 625 (1951). — [4] BOHM, D., and D. PINES: Phys. Rev.

* Im Grenzfall hoher Elektronenenergien stimmt dieser Ausdruck mit dem Ergebnis der Rechnungen von PINES [30] und FERRELL [12] überein.

** Bei von Null verschiedenen Temperaturen wird l natürlich genau genommen nicht unendlich, sondern wächst nur sehr steil an, weil es dann auch innerhalb der FERMI-Kugel immer einige freie Plätze gibt.

92, 609 (1953). — [*5*] BRADY, J. J.: Phys. Rev. **41**, 613 (1932). — [*6*] BRADY, J. J., and V. P. JACOBSMEYER: Phys. Rev. **49**, 670 (1936). — [*7*] BUSSE, C.-A., u. F. SAUTER: Z. Physik **139**, 440 (1954). — [*8*] CIRKLER, W.: Z. Physik **147**, 481 (1957). — [*9*] COMPTON, K. T., and L. W. ROSS: Phys. Rev. **9**, 558 (1917). — [*10*] COMPTON, K. T., and L. W. ROSS: Phys. Rev. **13**, 374 (1919). — [*11*] ELBEL, A.-W.: Z. Physik **147**, 465 (1957). — [*12*] FERRELL, R.: Phys. Rev. **101**, 554 (1956). — [*13*] FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle, S. 127ff. Berlin 1936. — [*14*] GOLDSCHMIDT, H., u. H. DEMBER: Z. techn. Phys. **7**, 137 (1926). — [*15*] IVES, H. E., and H. B. BRIGGS: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 238 (1936). — [*16*] LADENBURG, E.: Ann. Phys. (4) **12**, 558 (1903). — [*17*] MARTON, L., and L. B. LEDER: Phys. Rev. **74**, 203 (1954). — [*18*] MAYER, H.: Phys. Z. **36**, 845 (1935). — Z. techn. Phys. **16**, 451 (1935). — [*19*] MAYER, H.: Ann. Phys. (5) **29**, 129 (1937). — [*20*] MAYER, H.: Z. Physik **105**, 725 (1937). — [*21*] MAYER, H.: Ann. Phys. (5) **33**, 419 (1938). — [*22*] MAYER, H.: Z. Physik **124**, 326 (1948). — [*23*] MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. 1, S. 43ff. Stuttgart 1950. — [*24*] MAYER, H., u. R. NOSSEK: Z. Physik **138**, 353 (1954). — [*25*] MAYER, H., R. NOSSEK et H. THOMAS: J. Phys. Radium **17**, 204 (1956). — [*26*] METHFESSEL, S.: Z. Physik **147**, 442 (1957). — [*27*] NOSSEK, R.: Z. Physik **142**, 321 (1955). — [*28*] PARTZSCH, A., u. W. HALLWACHS: Ann. Phys. (4) **41**, 247 (1913). — [*29*] PINES, D., and D. BOHM: Phys. Rev. **85**, 338 (1952). — [*30*] PINES, D.: Phys. Rev. **92**, 626 (1953). — [*31*] POHL, R.: Naturwiss. **14**, 214 (1926). — [*32*] REBOUL, G.: Le Radium **9**, 155, 400 (1912). — [*33*] ROBINSON, J.: Phil. Mag. **25**, 115 (1913). — [*34*] ROBINSON, J.: Phil. Mag. **32**, 421 (1916). — [*35*] ROLLER, D., W. H. JORDAN and C. S. WOODWARD: Phys. Rev. **38**, 396 (1931). — [*36*] RUBENS, H., u. E. LADENBURG: Verh. dtsch. phys. Ges. **9**, 749 (1907). — [*37*] SCHOPPER, H.: Z. Physik **135**, 163 (1953). — [*38*] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2, S. 472. Berlin 1933. — [*39*] STUHLMANN, O., and K. T. COMPTON: Phys. Rev. **2**, 199, 327 (1913). — [*40*] STUHLMANN, O.: Phys. Rev. **13**, 109 (1919). — [*41*] STUHLMANN, O.: Phys. Rev. **20**, 65 (1922). — [*42*] TAMM, I., u. S. SCHUBIN: Z. Physik **68**, 97 (1931). — [*43*] THOMAS, H.: Phys. Verh. **7**, 212 (1956). — [*44*] WEBER, A. H.: Phys. Rev. **53**, 895 (1938). — [*45*] WERNER, S.: Diss. Upsala 1913. — Ark. Mat., Astronom. Fys. **8**, No. 27, 1 (1913). — [*46*] WILSON, W.: Ann. Phys. (4) **23**, 107 (1907). — [*47*] WOLFF, P. A.: Phys. Rev. **95**, 56 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 419—441 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal

Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle

II. Die spektrale Verteilung der Quantenausbeute bei Kalium *

Von

HERBERT MAYER und HARRY THOMAS

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1956)

Nach einer einleitenden Übersicht über die verschiedenen Faktoren, die die lichtelektrische Ausbeute bestimmen, werden Meßergebnisse der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Ausbeute einerseits, der optischen Absorption andererseits mitgeteilt, die an im Höchstvakuum auf eine tiefgekühlte Quarzunterlage in meßbarer Dicke aufgedampften Kaliumschichten bei einem Lichteinfallswinkel von 45° und Polarisation der einfallenden Strahlung parallel und senkrecht zur Einfallsebene erhalten wurden.

Bei dünnsten Schichten durchlaufen sowohl die lichtelektrische Ausbeute als auch die optische Absorption für Schwingungsrichtung der Strahlung parallel zur Einfallsebene ein steiles Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 350 mμ, und das Vektorverhältnis der lichtelektrischen Emission stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen der optischen Absorption überein, wie es bei Vorliegen eines lichtelektrischen Volumeneffektes zu verlangen ist. Die durch Division erhaltene *absolute* Quantenausbeute dagegen zeigt weder ein spektrales Maximum noch einen Vektoreffekt, sondern nur ein normales Ansteigen nach kürzeren Wellenlängen hin. Sie stimmt befriedigend mit der hier entwickelten Theorie des lichtelektrischen Volumeneffektes überein.

Bei dicken Schichten bewirkt die in der vorhergehenden Arbeit gefundene starke Wellenlängenabhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen eine Verschiebung des spektralen Maximums nach längeren Wellen hin und das Auftreten eines Maximums für Wellenlängen von etwa 430 mμ auch für die Schwingungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene, und ermöglicht daher ein Verständnis der spektralen Verteilung beim massiven Kalium, die bisher im Sinne eines Oberflächeneffektes gedeutet wurde, auf der Grundlage eines Volumeneffektes.

I. Einleitung

In der vorigen Arbeit wurde aus den Meßergebnissen der Abhängigkeit der Photoemission dünner Kaliumschichten von ihrer Dicke geschlossen, daß der Photoeffekt an diesem Metall ein Volumeneffekt ist. Hier soll nun untersucht werden, wie die Quantenausbeute und ihre spektrale Verteilung mit diesem Ergebnis übereinstimmen; insbesondere soll das Zustandekommen des bekannten spektralen Maximums der

* Herrn Professor Dr. S. VALENTINER zum 80. Geburtstag.

Ausbeute und des Vektoreffektes an Kalium („selektiver Effekt") analysiert werden. Dazu soll zunächst festgestellt werden, von welchen Größen die Ausbeute des lichtelektrischen Effektes abhängt.

Die Zahl der emittierten Elektronen, die aus einer Tiefe zwischen z und $z+dz$ unter der Oberfläche stammen und sich außerdem vor ihrer Anregung in einem Bereich $d\Omega$ von Quantenzuständen befanden, wird in erster Linie bestimmt durch eine elementare Anregungswahrscheinlichkeit w. Sie sei die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei Absorption gerade *eines* Lichtquants in dz ein bestimmtes ins Auge gefaßtes Elektron aus $d\Omega$ angeregt wird. Die Zahl der in $d\Omega$ und dz angeregten Elektronen erhält man durch Multiplikation dieser Anregungswahrscheinlichkeit mit der Zahl dN der Elektronen in $d\Omega$ und mit der Zahl der in dz absorbierten Lichtquanten, welche, auf die Zahl der einfallenden Lichtquanten bezogen, einfach gleich dem Beitrag dA der Lamelle dz zur Gesamtabsorption A ist. Dieser Beitrag werde im folgenden als „lamellares Absorptionsvermögen" der Lamelle dz bezeichnet. Die Zahl der pro einfallendes Photon aus $d\Omega$ und dz emittierten Elektronen ergibt sich schließlich durch Multiplikation mit der Austrittswahrscheinlichkeit α zu

$$dq_e = w \cdot dN \cdot dA \cdot \alpha. \tag{1}$$

Durch Integration über alle Quantenzustände $d\Omega$ und alle Lamellen dz erhält man die auf die Zahl der *einfallenden* Lichtquanten bezogene Ausbeute q_e; Division durch die optische Absorption A liefert die auf die Zahl der *absorbierten* Lichtquanten bezogene Ausbeute

$$q_a = q_e/A\,. \tag{2}$$

Es sollen jetzt der Reihe nach die vier in (1) eingehenden Größen betrachtet werden.

II. Übersicht über die die lichtelektrische Ausbeute bestimmenden Faktoren

1. Der Anregungsmechanismus. Die Übergangswahrscheinlichkeit w wird in erster Linie vom Mechanismus der Lichtabsorption bestimmt, so daß zunächst die verschiedenen Möglichkeiten der Elektronenanregung durch Licht behandelt werden müssen.

Der einzige im Rahmen klassischer Vorstellungen über die Wechselwirkung einer Licht*welle* mit den Leitungselektronen mögliche Absorptionsmechanismus ist die „*Leitfähigkeitsabsorption*": Die vom elektrischen Vektor der Lichtwelle verursachte Elektronenbewegung erzeugt als elektrischer Strom wegen der endlichen Leitfähigkeit JOULEsche Wärme. Die ihr entsprechende Energie wird der Lichtwelle entzogen. Einen lichtelektrischen Effekt hat diese klassische Absorption natürlich nicht

zur Folge; im Gegenteil sind ja die Gesetzmäßigkeiten des lichtelektrischen Effektes von EINSTEIN im Sinne der ersten direkten Bestätigung der Quantenhypothese gedeutet worden.

Aber auch die einfache Wechselwirkung eines Licht*quants* mit einem freien Elektron führt nicht zum lichtelektrischen Effekt: Aus dem Energie- und Impulssatz folgt, daß eine völlige Absorption unmöglich ist; es findet allenfalls eine Energieverminderung des Lichtquants statt, d.h. das wegfliegende Photon hat eine größere Wellenlänge als das ankommende. Wegen der Kleinheit des Lichtimpulses in dem uns interessierenden Spektralbereich des Sichtbaren und Ultravioletten (etwa $^1/_{1000}$-tel des mittleren Elektronenimpulses) wäre diese Wellenlängenänderung überdies sehr klein ($\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-5}$). Tatsächlich ist dieser Prozeß ja auch der dem COMPTON-Effekt zugrunde liegende Elementarprozeß, und der COMPTON-Effekt wird bekanntlich erst bei sehr viel kleineren Wellenlängen wichtig.

Es muß also an der Wechselwirkung Lichtquant—Elektron ein *dritter* Stoßpartner beteiligt sein, der für den Ausgleich der Impulsbilanz sorgt, damit das Lichtquant vom Elektron absorbiert werden kann, und dafür kommt nur ein Bestandteil des Metallgitters in Frage. Nun kann man sich einen realen Kristall aufgebaut denken aus

a) dem idealen, streng periodischen Ionengitter,
b) den Wärmeschwingungen (Schallquanten) und Gitterfehlern,
c) dem Elektronengas der Leitungselektronen und
d) der Oberfläche.

Jeder einzelne dieser Bestandteile kann dritter Stoßpartner sein und daher eine quantenhafte Absorption, d.h. einen lichtelektrischen Effekt verursachen.

Zu a). Die Beteiligung des idealen Gitters an dem Absorptionsprozeß kann man sich vorstellen als eine gleichzeitig mit der Absorption stattfindende BRAGGsche Reflexion des Elektrons an einer Netzebene. Die hierdurch hervorgerufene Absorption, die *„primäre Quantensprungabsorption"* (z.B. BETHE [*38*]) ist im Hinblick auf die Alkalimetalle insbesondere von BUTCHER [*3*] behandelt worden. Danach stellt sie auch bei den Alkalimetallen im ganzen sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich den Hauptanteil der Absorption dar; ihre langwellige Grenze liegt im Ultrarot.

Zu b). Ein zweiter Anteil an der optischen Absorption kann bewirkt werden durch eine gleichzeitig mit der Absorption des Lichtquants stattfindende Emission oder Absorption eines Phonons oder Wechselwirkung mit einem Gitterfehler. Nun ist die Häufigkeit der Wechselwirkung mit Gitterfehlern gegen diejenigen der Wechselwirkung mit Schallquanten sicher in allen den Fällen zu vernachlässigen, in denen der Restwider-

stand gegen den temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes klein ist. In diesem Falle ist also nur die Absorption mit Beteiligung von Schallquanten zu betrachten.

Für $h\nu \ll kT$, d.h. weit im Ultraroten, ergibt sich nach SCHMIDT [37] diese Absorption als Differenz sehr großer Zahlen von elementaren quantenhaften Absorptions- und induzierten Emissionsprozessen, und man gelangt zu den Formeln der klassischen Leitfähigkeitsabsorption, d.h. die Quantennatur des Lichtes macht sich nicht bemerkbar*.

Für $h\nu \gg kT$, d.h. im uns interessierenden Spektralbereich, sind dagegen wegen des PAULI-Verbots keine induzierten Emissionsprozesse mehr möglich, die Absorption ergibt sich einfach als Summe der elementaren quantenhaften Absorptionsprozesse: *„sekundäre Quantensprungabsorption"* (BETHE [39], MUTO [32]). Die Anwendung der klassischen Formeln ist also hier nicht mehr zulässig. Eine theoretische Abschätzung dieser Absorption ergibt, daß sie in dem Bereich, in dem beide Mechanismen wirksam sind, nur etwa 5% der primären Quantensprungabsorption beträgt [39].

Zu c). Der dritte nach diesen Überlegungen mögliche Absorptionsmechanismus, eine Absorption mit Beteiligung des Elektronengases der Leitungselektronen, ist bisher in der Literatur kaum behandelt worden. Sie läßt sich jedenfalls nicht mehr als Anregung eines einzelnen Elektrons beschreiben: MÖGLICH und ROMPE [31] zeigen, daß unter gewissen Umständen durch Absorption eines Lichtquants eine transversale Plasmaschwingung angeregt werden kann, und DICKEY [4] weist darauf hin, daß sich Energie- und Impulssatz gleichzeitig erfüllen läßt, wenn sich die Energie des Lichtquants im Absorptionsakt auf *zwei* Elektronen verteilt.

Die sich aus diesen verschiedenen Absorptionsarten a), b) und c) zusammensetzende Absorption ist eine *Volumenabsorption*, denn die in einem Volumenelement dV im Metall pro Zeiteinheit absorbierte Energie dA ist der Größe dieses Volumenelementes proportional. Sie läßt sich mit Hilfe von optischen Konstanten n und k beschreiben: Ist $\overline{\mathfrak{E}^2}$ das mittlere Quadrat der elektrischen Feldstärke an der betreffenden Stelle und ν die Frequenz der Strahlung, so ist

$$dA = 4\pi\,\varepsilon_0\,\overline{\mathfrak{E}^2}\cdot n k \nu \cdot dV. \qquad (3)$$

Daher ist die von ihr verursachte lichtelektrische Emission ein *Volumen*effekt.

Zu d). Der außerdem noch mögliche Absorptionsmechanismus, eine gleichzeitig mit der Absorption des Lichtquants stattfindende Wechselwirkung des Elektrons mit dem Potentialwall an der Oberfläche des

* Bei tiefen Temperaturen hat man den anomalen SKIN-Effekt (siehe z.B. SONDHEIMER [41]) zu berücksichtigen.

Metalls führt dagegen zu einem *Oberflächen*effekt. Die ihm entsprechende Oberflächenabsorption (Fröhlich [*11*]) ist auf die zur Oberfläche senkrechte Komponente des Lichtvektors beschränkt und zeigt ein spektrales Maximum. Sie läßt sich nicht im Rahmen der gewohnten Optik mit Hilfe von optischen Konstanten beschreiben; in optischer Hinsicht ist sie jedoch wegen ihrer Kleinheit belanglos: Nach Fröhlich sollen nur einige Promille der Zahl der einfallenden Lichtquanten an der Stelle des spektralen Maximums durch diesen Mechanismus absorbiert werden. Für die lichtelektrische Emission dagegen kann sie unter Umständen durchaus maßgebend sein, weil die an der Oberfläche angeregten Elektronen im Gegensatz zu den im Volumen angeregten keine darüberliegende Metallschicht mehr zu durchsetzen haben, wo sie ihre Energie verlieren könnten.

Nachdem Tamm und Schubin [*45*] die Unterscheidung zwischen Volumen- und Oberflächeneffekt eingeführt hatten, hat über den ersteren nur Fan [*7*] einige Abschätzungen für die Alkalimetalle angestellt. Der Oberflächeneffekt dagegen hat eine ausführliche Behandlung erfahren:

Fröhlich [*10*] und gleichzeitig Tamm und Schubin [*45*] schätzten ihn für rechteckigen Potentialanstieg an der Oberfläche ab. Bethe [*40*] und Mitchell [*29*], [*30*] präzisierten und erweiterten diese Rechnungen; Myers [*33*] führte sie für das Bildkraftpotential durch, Houston [*16*] dehnte die Behandlung auf einen nicht explizit gegebenen Potentialwall aus; Makinson [*26*] und Buckingham [*2*] führten die Austausch- und Korrelationsenergie der Elektronen ein, die bewirken, daß der Potentialwall von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängig wird; und Huntington [*17*] berücksichtigte den Einfluß des periodischen Potentials im Metall auf die Eigenfunktionen der Elektronen.

Im wesentlichen blieb bei allen diesen Korrekturen und Verallgemeinerungen das Ergebnis von Fröhlich sowie von Tamm und Schubin erhalten, daß nämlich nur die zur Oberfläche senkrechte Komponente des Lichtvektors wirksam ist* und daß die auf einfallende Energie bezogene Ausbeute, ebenso wie die Oberflächenabsorption selbst, ein spektrales Maximum hat, in dem der Wert dieser Ausbeute von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} Elektronen/Quant ist; denn von den angeregten Elektronen, deren Zahl etwa 10^{-3} bis 10^{-2} Elektronen/Quant beträgt, wie oben erwähnt wurde, hat etwa $^1/_{10}$ die zum Austritt erforderliche Geschwindigkeit.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß ein mit der Oberflächenabsorption verwandter, aber nicht mit ihr identischer Absorptionsmechanismus, die „selektive Lichtabsorption dünner Schichten", die ebenfalls zu einem lichtelektrischen Effekt führen kann, bei Schichtdicken von der Größenordnung einer Atomlage zu erwarten ist. Ist die Schicht noch zusammenhängend, dann läßt sich diese Absorption nach Fröhlich [*12*], [*13*] am besten als eine Absorption an Elektronen beschreiben, die sich in Richtung der Schichtnormalen schon wie Atomelektronen, tangential zur Schicht noch wie Metallelektronen verhalten. Ist die Schicht unzusammenhängend, dann wird die Beschreibung dieser

* Der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf dies Ergebnis wird in den genannten Arbeiten diskutiert.

Absorption als Anregung oder Photoionisation adsorbierter Atome nach GUDDEN und POHL [*15*], [*35*] und DE BOER [*1*] die Verhältnisse besser treffen.

2. Einfluß der FERMI-Verteilung der Elektronen. Die bisherigen Überlegungen betrafen die Anregung eines einzelnen Elektrons. Die Zahl der angeregten Elektronen wird nach (1) außerdem bestimmt durch die Zahl dN der in einem bestimmten Quantenzustand vorhandenen Elektronen, also durch ihre Statistik. In jeder vollständigen Theorie des Oberflächen- oder Volumeneffektes ist dieser Einfluß selbstverständlich enthalten. In den beiden Fällen, wo die emittierten Elektronen nur aus einem schmalen Bereich an der FERMI-Grenze kommen können, nämlich in der Nähe der langwelligen Grenze der spektralen Verteilung, sowie der Maximalenergie der Geschwindigkeitsverteilung ist er jedoch wegen des steilen Abfalls der FERMI-Funktion *allein maßgebend*, wenn Anregungs- und Austrittswahrscheinlichkeit für die Elektronen an der FERMI-Grenze von Null verschieden sind. Hier ist also eine Theorie des lichtelektrischen Effektes ohne Kenntnis des Anregungsmechanismus möglich. Diese Theorie wurde von FOWLER [*9*] und DUBRIDGE [*5*] für die spektrale Verteilung und von DUBRIDGE [*6*] für die Energieverteilung ausgearbeitet. Sie dient zur genauen Bestimmung der langwelligen Grenze bzw. der Maximalenergie und damit der Austrittsarbeit, die bei von Null verschiedenen Temperaturen direkt nur ungenau bestimmbar ist. Die Übereinstimmung experimenteller Ergebnisse mit dieser Theorie zeigt demnach wohl am unmittelbarsten, daß die FERMI-Statistik für die Leitungselektronen im Metall zutrifft. Man kann eine solche Übereinstimmung aber natürlich nicht als Beweis für das Überwiegen des einen oder anderen Absorptionsmechanismus heranziehen, wie das schon versucht wurde (siehe u. a. SUHRMANN [*44*]).

3. Das lamellare Absorptionsvermögen. Die Zahl der in einer Lamelle dz durch Volumenabsorption angeregten Elektronen hängt nach (1) außerdem ab von dem Bruchteil der einfallenden Lichtquanten, der in dz absorbiert wird, dem „lamellaren Absorptionsvermögen" dA. Dieses ist nach Formel (3) proportional zur Energiedichte der Strahlung in der Lamelle*, ist also keine Eigenschaft des Metalls allein, sondern wird durch die Lage der Lamelle im Strahlungsfeld (in verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche, im massiven Metall oder in einer dünnen Schicht auf verschiedenen Unterlagen usw.) bestimmt. IVES und FRY [*18*], [*14*] haben diese Verhältnisse eingehend untersucht.

Daher ist auch die auf einfallende Energie bezogene lichtelektrische Ausbeute kein Charakteristikum des betreffenden Metalls, und es lassen sich aus ihr unmittelbar keine Schlüsse über den Absorptionsmechanis-

* Von dieser Tatsache wurde schon in der vorhergehenden Arbeit Gebrauch gemacht.

mus und dergleichen ziehen. Zum Beispiel erhielten IVES und FRY [*21*] durch Messung der Photoemission einer sehr dünnen Cs-Schicht auf einem Quarzkeil, der auf einen Pt-Spiegel aufgedampft war, die WIENERschen Knoten und Bäuche der Lichtintensität über einem solchen Spiegel, d.h. dieselbe dünne Alkalischicht hatte ganz verschiedene lichtelektrische Ausbeuten je nach ihrer Höhe über dem Spiegel. Einfache Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Dicke der Metallschicht oder die Austrittstiefe der Photoelektronen so gering ist, daß die Energiedichte der Strahlung in diesem Bereich als praktisch konstant betrachtet werden kann. Die emittierende Schicht kann dann als eine einzige Lamelle der Dicke dz behandelt werden, und man *gelangt zu einer nur von den lichtelektrischen Eigenschaften des Metalls bestimmten Größe, indem man die auf einfallende Energie bezogene Ausbeute durch ihr lamellares Absorptionsvermögen dividiert.* Will man auch letzteres experimentell bestimmen, so ist man auf das Studium sehr dünner Schichten auf durchsichtiger Unterlage angewiesen, da hier das gemessene Absorptionsvermögen mit jenem lamellaren Absorptionsvermögen identisch ist.

Im Falle des Oberflächeneffektes liegen die Dinge komplizierter, da die allein interessierende, zur Oberfläche senkrechte Komponente des Lichtvektors sich nach klassischer Berechnung an der Oberfläche sprunghaft ändert. SCHIFF und THOMAS [*36*] fanden bei quantenmechanischer Berechnung, daß diese Änderung oszillatorisch auf einer Strecke von der Größenordnung der Gitterkonstanten erfolgt. Der Einfluß dieser Erscheinung auf den Oberflächeneffekt wurde von ihnen sowie von MAKINSON [*25*] untersucht.

4. Die Austrittswahrscheinlichkeit. Für den Beitrag zur lichtelektrischen Emission, den eine Lamelle dz in der Tiefe z unter der Oberfläche liefert, ist schließlich nach (1) die Wahrscheinlichkeit dafür maßgebend, daß ein dort angeregtes Elektron austritt. Diese Austrittswahrscheinlichkeit wird beim Volumeneffekt bestimmt durch das Verhältnis der Tiefe z zur Reichweite der Photoelektronen, und durch die Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Oberfläche, beim Oberflächeneffekt dagegen durch letztere allein.

Der Einfluß der Reichweite wurde in der vorhergehenden Arbeit eingehend behandelt.

Für die Durchtrittswahrscheinlichkeit kann man zwar durch geeignete Annahmen über die Form des Potentialverlaufs fast jede gewünschte Abhängigkeit von der Energie der Elektronen erzielen, und damit die verschiedensten Modifikationen der spektralen Verteilung und der Energieverteilung erhalten; für ein monoton ansteigendes Potential, das in atomaren Dimensionen* einigermaßen glatt verläuft, wie es etwa

* Die Wellenlänge der Photoelektronen ist von der Größenordnung der Gitterkonstanten!

beim Bildkraftpotential der Fall ist, erhält man jedoch das einfache Ergebnis, daß die Durchlässigkeit praktisch 1 oder 0 beträgt, je nachdem die Energie der zur Oberfläche senkrechten Geschwindigkeitskomponente größer oder kleiner ist als die Höhe des Potentialwalls (siehe hierzu NORDHEIM [*34*]). Die Annahme $D = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$ stellt also für *reine* Metalloberflächen sicher eine bessere Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse dar, als die aus dem einfachen Stufenpotential folgende, stark energieabhängige Durchlässigkeit. Für nicht monoton ansteigendes Potential wie es z. B. bei Mehrfachschichten usw. vorliegen kann, ist dagegen unter Umständen sogar eine selektive Durchlässigkeit für bestimmte Energien zu erwarten (FOWLER [*8*]). Die Verhältnisse sind denen der Lichtdurchlässigkeit von optischen Übergangsschichten mit stetig oder sprunghaft veränderlichem Brechungsindex ganz analog.

III. Meßanordnung und Meßmethode

Aus der im vorigen Abschnitt gegebenen Übersicht über die verschiedenen Faktoren, die die lichtelektrische Ausbeute bestimmen, kann man ersehen, daß für einen Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit den Theorien des lichtelektrischen Volumen- und Oberflächeneffektes die Messung der lichtelektrischen Ausbeute *und gleichzeitig* der optischen Absorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke erforderlich ist, und zwar möglichst bei *schiefem* Lichteinfall, damit auch die Abhängigkeit beider Größen von der Lage des Lichtvektors ermittelt werden kann.

Die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Meßanordnung (Fig. 1—3) war so aufgebaut, daß sie auch für solche Messungen verwendet werden konnte. Die auf einfallende Energie bezogene lichtelektrische Ausbeute wird einfach durch Division des gemessenen Photostromes durch die pro Zeiteinheit einfallende Energie (gemessen mit der geeichten Thermosäule in Fig. 3 der vorigen Arbeit) erhalten.

Aus den Photoströmen, die das reflektierte und durchgegangene Licht in den beiden Photozellen dieser Figur erzeugt, werden die Verhältnisse von Reflexion R und Durchlässigkeit D zu den entsprechenden Werten ohne Schicht, R^0 und D^0, ermittelt, also die Größen $\mathsf{P} = R/R^0$ und $\Delta = D/D^0$. Die Werte R^0 und D^0 wurden vorher an der reinen Quarzglasplatte gemessen. Die Absorption ergibt sich dann aus der Beziehung

$$A = 1 - \Delta \cdot D^0 - \mathsf{P} \cdot R^0. \tag{4}$$

Division der auf einfallende Energie bezogenen Ausbeute durch dieses Absorptionsvermögen liefert dann die auf absorbierte Energie bezogene Ausbeute.

Schließlich kann wegen des Einfallwinkels von 45° mittels des Polarisators das Vektorverhältnis der Ausbeute und des Absorptionsver-

mögens für Richtung des elektrischen Vektors der Strahlung parallel und senkrecht zur Einfallsebene für diesen Einfallswinkel ermittelt werden.

In Fig. 1 ist als Beispiel das Ergebnis einer Messung für die Wellenlänge 334 mμ (𝔈 parallel zur Einfallsebene) dargestellt, um den Verlauf der gemessenen Größen mit der Schichtdicke zu zeigen.

Die Absorption steigt, wie zu erwarten, zunächst proportional mit der Schichtdicke an. Daher ist eine lineare Extrapolation nach kleineren

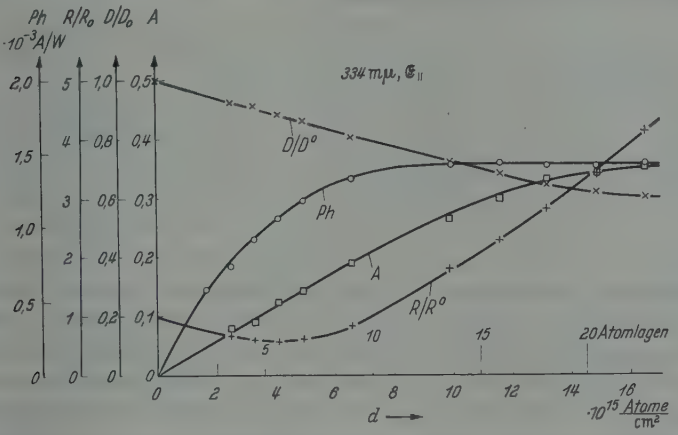


Fig. 1. Beispiel einer Messung der Schichtdickenabhängigkeit der Photoemission Ph (—o—o—o—), der Reflexion R/R^0 (— + — + — + —), der Durchlässigkeit D/D^0 (— × — × — × —) und der daraus berechneten Absorption A (— □ — □ — □ —) von Kaliumschichten auf Quarzunterlage für $\lambda = 334$ mμ und 𝔈 parallel zur Einfallsebene. Lichteinfallswinkel 45°

Dicken hin möglich, bei denen die Absorption noch zu gering ist, um mit der hier verwendeten Methode gemessen werden zu können*.

Bei relativ großen Werten der Schichtdicke durchläuft die Absorption dann ein Maximum, um wieder auf die durch das hohe Reflexionsvermögen bedingten kleinen Werte des massiven Metalls abzunehmen.

Die Reproduzierbarkeit der auf einfallende Energie bezogenen lichtelektrischen Ausbeute war recht gut: selbst nach einer Unterbrechung der Messungen, d.h. nach Lufteinlaß, Auswaschen des Apparates, Ansetzen einer anderen Kaliumampulle und erneutem Ausheizen, wichen ihre Werte um weniger als 10% voneinander ab, und lagen damit innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen, die wegen der nur schwer vermeidlichen Lampenschwankungen etwa ±5% betrugen.

Für die Absorptionsmessungen lag die Fehlergrenze bei einem *absoluten* Fehler von etwa ±0,03, was bei den Wellenlängen und Polarisationsrichtungen mit schwacher Absorption zu recht hohen *relativen*

* Siehe hierzu die folgende Arbeit von Elbel.

Fehlern führte. Im ungünstigsten Falle, bei Wellenlängen unter 350 mμ für Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der Strahlung senkrecht zur Einfallsebene, entstand so ein relativer Fehler von etwa ±25%.

IV. Meßergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt sollen nun die experimentellen Ergebnisse den theoretischen Erwartungen für den Fall des Volumen- und den des Oberflächeneffektes gegenübergestellt und dabei gleichzeitig die Ergebnisse anderer Autoren diskutiert werden.

1. Erwartungen der Theorie. Die Erwartungen der Theorie lassen sich in folgender Weise kurz zusammenfassen:

Erstens sollte wegen der Auswahlregeln bei der primären Quantensprungabsorption der Volumeneffekt nach TAMM und SCHUBIN [*45*] im Gegensatz zum Oberflächeneffekt erst bei einer kürzeren Wellenlänge einsetzen, als der Austrittsarbeit entspricht („Zweite lichtelektrische Grenze"). Dieses Ergebnis kommt jedoch, wie man leicht einsieht (siehe Abschnitt V), durch die in den Überlegungen von TAMM und SCHUBIN implizit enthaltene Annahme zustande, daß die emittierende Oberfläche die (100)-Fläche des Kristallgitters ist, und daß die angeregten Elektronen bis zum Austritt keine Richtungsänderungen erfahren. Für andere niedrig indizierte Netzebenen findet FAN [*7*] Werte, die sich nur noch wenig von der normalen Grenzwellenlänge unterscheiden. Aus den in Abschnitt V mitgeteilten theoretischen Überlegungen geht hervor, daß die Übergangswahrscheinlichkeit w für die Elektronen mit der FERMIschen Grenzenergie von Null verschieden ist. Daher erhält man die normale Grenzwellenlänge (s. Abschnitt II, 2), wenn der Winkel zwischen den Kristallrichtungen der einzelnen Kristallite und der Oberfläche nicht auf bestimmte Werte beschränkt ist, oder wenn die Elektronen bis zum Austritt ihre Richtung ändern können. Mit Hilfe der Grenzwellenlänge kann demnach — von besonderen Fällen, wie vielleicht der Untersuchung dünner Einkristallschichten, abgesehen — keine Entscheidung zwischen Oberflächen- und Volumeneffekt erfolgen.

Zweitens sollte die auf einfallende Energie bezogene Ausbeute beim Oberflächeneffekt der Oberflächenabsorption parallel gehen und daher wie diese ein spektrales Maximum zeigen. Beim Volumeneffekt dagegen wird sie vom lamellaren Absorptionsvermögen derjenigen Schicht unter der Oberfläche bestimmt, in der die emittierten Elektronen angeregt wurden. Sie hängt beim massiven Metall also sowohl von den optischen Konstanten des Metalls als auch von der Austrittstiefe der Photoelektronen ab. Nimmt man letztere als von der Wellenlänge unabhängig an, dann ergibt sich nach IVES und BRIGGS [*22*] bei Kalium mit den experimentellen Werten der optischen Konstanten *kein* spektrales Maximum. Bei

dünnen Schichten, wo noch keine Energieverluste der angeregten Elektronen stattfinden, wird die Ausbeute dem optischen Absorptionsvermögen der Schicht folgen und daher von den optischen Konstanten sowohl der Schicht als auch der Unterlage abhängen. In diesem Falle ergibt sich auch beim Volumeneffekt für die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}$ der Strahlung parallel zur Einfallsebene ein steiles spektrales Maximum im ultravioletten Spektralbereich (für Kalium bei einer Wellenlänge von 340 mμ), wenn dort nicht gerade die optischen Konstanten der Unterlage Anomalien aufweisen.

Drittens sollte beim Oberflächeneffekt die zur Oberfläche parallele Komponente von $\mathfrak{E}$ keine lichtelektrische Emission verursachen, d.h. der lichtelektrische Oberflächeneffekt sollte auf die zur Einfallsebene parallele Komponente beschränkt sein. Beim Volumeneffekt dagegen sollte das Vektorverhältnis der lichtelektrischen Emission demjenigen des lamellaren Absorptionsvermögens gleichen, das bei dünnen Schichten im ultravioletten Spektralbereich sehr hohe Werte annimmt.

2. Ergebnisse bei sehr dünnen Schichten. Die an sehr dünnen Kaliumschichten von verschiedenen Autoren gemessene lichtelektrische Emission durchläuft nun stets für $\mathfrak{E}$ parallel zur Einfallsebene ein steiles spektrales Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 350 mμ und zeigt sehr hohe Werte des Vektorverhältnisses. Diese Tatsache kann aber nach dem oben Gesagten natürlich nicht ohne weiteres im Sinne eines Oberflächeneffektes oder eines durch eine besondere „selektive Lichtabsorption dünner Schichten" (siehe die Übersicht in Abschnitt I, 1) verursachten Photoeffektes gedeutet werden, wie das häufig geschieht (siehe z.B. Fröhlich [*12*]). Vielmehr hat man zunächst zu untersuchen, ob jene Eigenschaften der lichtelektrischen Emission nicht durch ein entsprechendes Verhalten des lamellaren Absorptionsvermögens der Schicht bedingt sind und daher zugunsten eines *Volumen*effektes sprechen.

So haben Ives und Briggs [*22*], [*23*] den aus den optischen Konstanten von Schicht und Unterlage berechneten Verlauf des lamellaren Absorptionsvermögens dünner Kaliumschichten auf Pt- und Pt—Ir-Unterlage mit den von ihnen sowie von Suhrmann und Theissing [*42*] gemessenen spektralen Verteilungen der lichtelektrischen Emission solcher Schichten verglichen. Sie finden im Bereich des Maximums recht gute Übereinstimmung in der Form der Kurven, wie es beim Volumeneffekt zu fordern ist.

Wesentliche Abweichungen sind nur bei größeren Wellenlängen vorhanden, wo aber auch die einzelnen experimentellen Kurven stärker voneinander abweichen. Sie liegen jedoch durchweg höher als die theoretische Kurve. Ives und Briggs führen diese Unstimmigkeit auf das Vorhandensein von Kaliumhydrid zurück. Ein Vergleich mit den spektralen Verteilungen, die Mayer [*28*] in Abhängigkeit von

der Schichtdicke erhielt, zeigt andererseits, daß solche Abweichungen auch bei *reinen* dünnsten Schichten zu erwarten sind. Es handelt sich um Elektronen, die aus der Unterlage stammen. Seine Kurve für eine Schichtdicke von $20 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm² (etwa 3 Atomlagen) stimmt viel besser mit der theoretischen Kurve überein. Da in den oben erwähnten Experimenten die Schichtdicke nicht bekannt war — es handelt sich wohl um sog. „Gleichgewichtsbedeckungen" der Unterlage, die wohl durchweg in der Nähe einer monoatomaren Schicht liegen — liegt es nahe, die erwähnten Abweichungen auf diese Art zu erklären.

Ebenso ergeben auch die Untersuchungen des Vektorverhältnisses sehr dünner Schichten einen deutlichen Hinweis auf das Überwiegen des Volumeneffektes: Ives [*18*] zeigte nämlich, daß das lamellare Absorptionsvermögen dieser Schichten solche hohen Vektorverhältnisse verlangt, wie sie gefunden wurden. Das Absorptionsvermögen des massiven Metalles führte immer auf viel kleinere Werte. Er fand für die Abhängigkeit des Photoeffektes vom Einfallswinkel und von der Polarisationsrichtung des Lichtes bei Kalium auf Platin und Rubidium auf Glas *quantitative* Übereinstimmung mit derjenigen des berechneten lamellaren Absorptionsvermögens. Bei Alkalischichten auf Silber [*19*], [*20*] konnte durch Messung des lichtelektrischen Effektes in Abhängigkeit von Polarisationsrichtung und Wellenlänge im Bereich der Absorptionslücke des Silbers sogar gezeigt werden, daß der Photoeffekt bei dünnsten Schichten von dem lamellaren Absorptionsvermögen einer dünnen Oberflächenschicht des *Silbers*, bei etwas dickeren Schichten (mit stetigem Übergang) von demjenigen einer dünnen *Alkalischicht* auf Silber bestimmt wird, d.h. daß der Bruchteil der aus dem Silber stammenden Photoelektronen von großen Werten bei dünnsten Schichten mit wachsender Dicke sehr schnell zu kleinen Werten abfällt. Leider liegt auch hier keine quantitative Schichtdickenbestimmung vor.

Für eine endgültige Beurteilung ist jedoch außer einer Messung der Schichtdicke zu fordern, daß gleichzeitig mit der lichtelektrischen Emission auch das optische Absorptionsvermögen der Schicht *experimentell* ermittelt wird. Das ist in der vorliegenden Arbeit geschehen, und die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Schlüsse aus den eben besprochenen Untersuchungen und gestatten eine quantitative Erweiterung.

Fig. 2 stellt die hier ermittelten spektralen Verteilungen der auf *einfallende* Energie bezogenen Quantenausbeute q_e der in Fig. 3 wiedergegebenen optischen Absorption A der Kaliumschicht gegenüber, und zwar für eine Schichtdicke von $1 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² = 7,2 A.E. für die Schwingungsrichtungen des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}$ der Strahlung parallel und senkrecht zur Einfallsebene.

Da die optische Absorption mit der vorliegenden Meßanordnung erst von größeren Schichtdicken an meßbar wird, ist der dort gefundene lineare Verlauf mit der Schichtdicke in der in Abschnitt III beschriebenen Weise bis zu dieser geringen Schichtdicke extrapoliert worden. Ferner wurde bei der lichtelektrischen Emission (siehe die Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit) der zunächst der „Schichtdicke"

proportionale Anstieg, der bei den Wellenlängen um 300 mμ bei einer Schicht von $1 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² schon aufgehört hat, bis zu dieser Schichtdicke extrapoliert, und schließlich wurde das bei den der Grenzwellenlänge benachbarten Wellenlängen

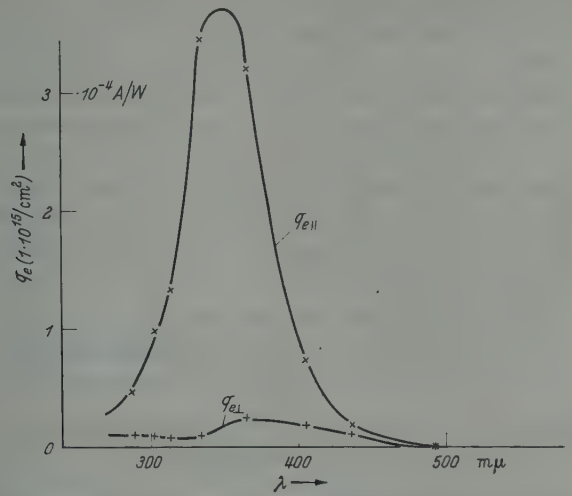


Fig. 2. Spektrale Verteilung der auf *einfallende* Energie bezogenen Quantenausbeute q_e einer Kaliumschicht auf Quarzunterlage bei einer Schichtdicke von $1 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² = 7,2 A.E. für $\mathfrak{E}$ parallel (—×—×—×) und senkrecht (—+—+—+—) zur Einfallsebene. Lichteinfallswinkel 45°

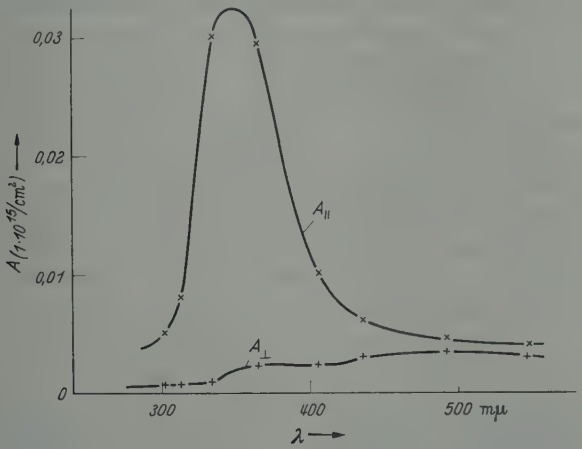


Fig. 3. Spektrale Verteilung der optischen Absorption A einer Kaliumschicht auf Quarzunterlage bei einer Schichtdicke von $1 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² = 7,2 A.E. für $\mathfrak{E}$ parallel (—×—×—×—) und senkrecht (—+—+—+—) zur Einfallsebene. Lichteinfallswinkel 45°

bei Schichtdicken von etwa einer Atomlage beobachtete Maximum abgezogen. Das heißt es wurde überall auf proportionalen Anstieg mit der Schichtdicke reduziert.

Man erkennt, daß der Verlauf der spektralen Verteilung der auf *einfallende* Energie bezogenen lichtelektrischen Ausbeute, insbesondere

Lage und Form des spektralen Maximums für $\mathfrak{E}$ parallel zur Einfallsebene, der gleiche ist wie derjenige der spektralen Verteilung der optischen Absorption der Schicht.

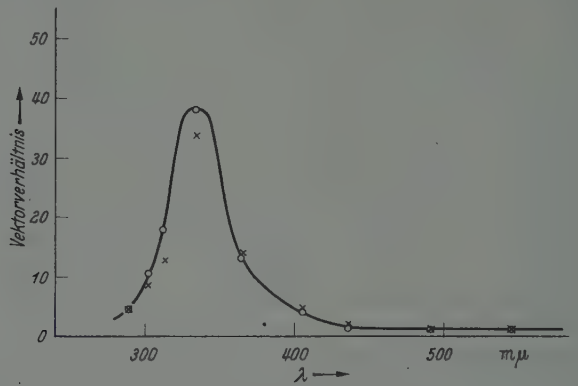


Fig. 4. Vektorverhältnis der auf einfallende Energie bezogenen Quantenausbeute (—o—o—o—) und der optischen Absorption (— × — × — × —) einer Kaliumschicht auf Quarzunterlage in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Lichteinfallswinkel 45°

Noch deutlicher geht das aus Fig. 4 hervor, wo das Vektorverhältnis der lichtelektrischen Ausbeuten und dasjenige der optischen Absorption dargestellt sind. Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

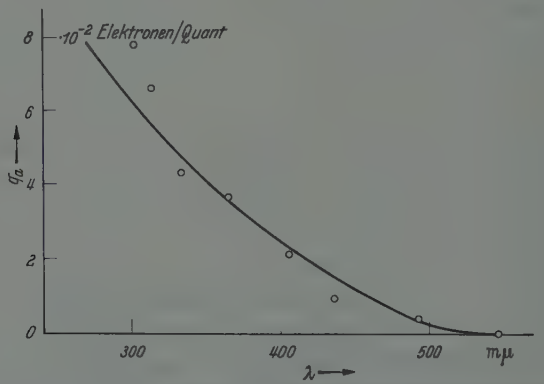


Fig. 5. Absolute Quantenausbeute q_a des äußeren lichtelektrischen Effektes für Kalium. Ausgezogen ist die nach Formel (22) in Abschnitt V berechnete theoretische Kurve

Damit ist gezeigt, daß das spektrale Maximum der auf einfallende Energie bezogenen Quantenausbeute bei sehr dünnen Kaliumschichten durch die normalen optischen Eigenschaften des Schichtmaterials und die Lage der Schicht im Strahlungsfeld verursacht ist.

Eine nur noch von den *lichtelektrischen* Eigenschaften der Schicht bestimmte Größe ist die auf *absorbierte* Energie bezogene lichtelektrische

Ausbeute $q_a = q_e/A$. Sie ist nach Umrechnung auf Elektronenzahl pro absorbiertes Lichtquant* in Fig. 5 in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Da bei dieser Schichtdicke Energieverluste der Elektronen in der Schicht praktisch noch nicht stattfinden bzw. durch die erwähnte lineare Extrapolation herausfallen, d.h. alle mit entsprechender Geschwindigkeitsrichtung angeregten Elektronen die Oberfläche auch erreichen, kann man diese Größe als *„absolute Quantenausbeute"* des lichtelektrischen Effektes bezeichnen. Die ausgezogene Kurve in Fig. 5 ist aus der Theorie des lichtelektrischen Volumeneffektes gewonnen, die in Abschnitt V entwickelt wird. Sie stimmt mit dem experimentellen Verlauf sowohl in der Höhe wie in der Form befriedigend überein.

Insgesamt läßt sich also sagen, daß die hier für dünne Schichten erhaltenen Ergebnisse den aus der vorhergehenden Arbeit gezogenen Schluß bestätigen, daß bei Kalium im ganzen untersuchten Spektralbereich der Volumeneffekt überwiegt.

3. Dicke Schichten und massives Metall. Die Veränderungen der auf einfallende Energie bezogenen lichtelektrischen Ausbeute mit der Schichtdicke lassen sich nun sehr einfach verstehen, wenn man die in der vorhergehenden Arbeit gefundene Schichtdickenabhängigkeit der lichtelektrischen Emission beachtet. Daraus folgt nämlich, daß die lichtelektrische Ausbeute zunächst proportional, später immer schwächer mit der Schichtdicke zunimmt, um von einer bestimmten kritischen Dicke d_k an konstant zu werden. Wegen der starken Wellenlängenabhängigkeit dieser kritischen Dicke hört der Anstieg für die Wellenlängen um 300 mμ schon nach wenigen Atomlagen auf, während der Endwert $q_{e(d_k)}$ für Wellenlängen um 500 mμ erst bei der hundertfachen Schichtdicke erreicht wird. Das Verhältnis $q_{e(d_k)}/q_{e(1\cdot 10^{15}/\mathrm{cm}^2)}$ steigt also sehr stark mit der Wellenlänge an. Das führt, wie Fig. 6 zeigt, für die spektrale Verteilung für $\mathfrak{E}$ parallel zur Einfallsebene zu einer Verschiebung des spektralen Maximums nach längeren Wellen hin, und für diejenige für $\mathfrak{E}$ senkrecht zur Einfallsebene ebenfalls zum Auftreten eines spektralen Maximums bei einer Wellenlänge von etwa 430 mμ.

Bei noch größeren Schichtdicken setzt dann, wie in der vorhergehenden Arbeit bereits erwähnt, eine durch rein optische Effekte (Interferenz) bedingte Abnahme ein. Sie bewirkt zwar keine wesentliche Verschiebung, aber eine beträchtliche Abflachung des Maximums. Das Ergebnis dieser Veränderungen für das massive Metall ist also ein spektrales Maximum, und zwar für $\mathfrak{E}$ senkrecht zur Einfallsebene bei Wellenlängen über 400 mμ, und das ist nun in bester Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen der spektralen Verteilung von massivem Kalium.

* Es ist 1 A/W = 4,19 Coul/cal = $\frac{1240\ \mathrm{m}\mu}{\lambda}$ Elektronen/Quant.

Bei den Alkalimetallen, speziell beim Kalium, wird bei senkrechtem Lichteinfall nämlich stets ein solches spektrales Maximum bei Wellenlängen über 400 mμ beobachtet (siehe z.B. DICKEY [4], KLAUER [24], SUHRMANN und ZÖFELT [44]), und zwar auch unter einwandfreien Vakuumbedingungen. Die von WIEDMANN und HALLWACHS [46], [47] vertretene Ansicht, daß dies Maximum nur dem Gasgehalt zuzuschreiben sei

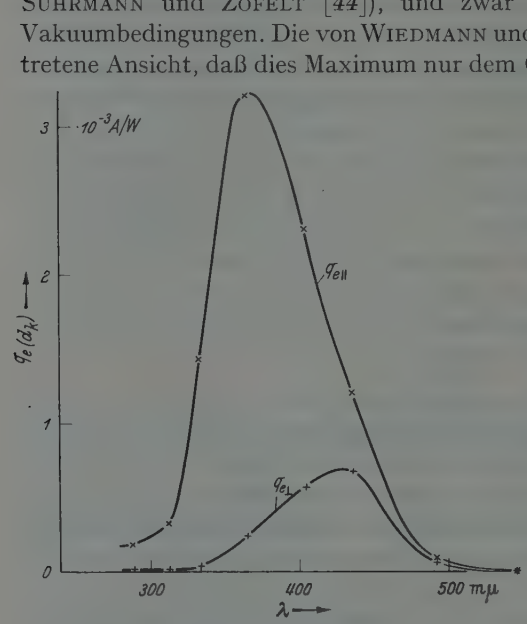


Fig. 6. Spektrale Verteilung der auf einfallende Energie bezogenen Quantenausbeute q_e einer Kaliumschicht auf Quarzunterlage bei Schichtdicken, bei denen die Quantenausbeute schon konstant geworden ist, für $\mathfrak{E}$ parallel (—×—×—×—) und senkrecht (—+—+—+—) zur Einfallsebene. Lichteinfallswinkel 45°

und bei ganz reinem Metall völlig verschwindet, hat sich nicht bestätigt.

Dies Maximum war nun bisher die einzige reale experimentelle Stütze für die Behauptung, daß der Photoeffekt der Alkalimetalle ein Oberflächeneffekt ist. Dabei war die Übereinstimmung der *Form* der theoretischen Kurven von BETHE [40] und MITCHELL [29] mit derjenigen der experimentellen Kurven von SUHRMANN und THEISSING [43] sehr mäßig*, und die zunächst überraschend gute Übereinstimmung in der *Höhe* des Maximums verschwindet nach MAKINSON [25] bei richtiger Rechnung. Auch die Einführung verschiedener, den tatsächlichen Verhältnissen besser angepaßter Näherungen** änderte diese Lage nicht.

Schwierigkeiten machte auch das Verständnis für das Auftreten des Maximums bei *senkrechtem* Lichteinfall, also für die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der Strahlung *parallel* zur Oberfläche. Selbst bei Annahme einer Oberflächenrauhigkeit müßten dann bei schiefem Lichteinfall hohe Werte des Vektorverhältnisses gefunden werden. Unter einwandfreien Bedingungen gemessene Werte dieses Vektorverhältnisses für das massive Kalium liegen nicht vor. Für Natrium findet MAURER [27] Werte, die selbst bei Annahme einer Oberflächenrauhigkeit nicht mit der Theorie des Oberflächeneffektes vereinbar

* Theoretisch wird das Maximum erwartet für Wellenlängen unter 300 mμ, das experimentell gefundene liegt bei Wellenlängen über 400 mμ.

** Literatur siehe oben in Abschnitt II, 1.

sind. Die Übereinstimmung mit dem Vektorverhältnis des Absorptionsvermögens ist besser, aber auch nicht besonders gut; es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Oberfläche nach den Angaben des Autors verunreinigt war.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurde die Existenz des Maximums im Sinne eines Oberflächeneffektes gedeutet, weil es sich, wie oben erwähnt, nach Ives und Briggs [*22*] aus dem Verlauf des lamellaren Absorptionsvermögens auch nicht verstehen läßt. Bezieht man, wie Suhrmann und Zöfelt [*44*] es für ihre Meßergebnisse tun, die Ausbeute auf die in einer Oberflächenschicht *konstanter* Dicke absorbierte Energie, dann verschwindet zwar der Abfall auf der kurzwelligen Seite des Maximums fast vollständig; unerklärlich bleibt jedoch das plötzliche Aufhören des Anstiegs. Diese Schwierigkeiten verschwinden erst, wenn man die in der vorhergehenden Arbeit gefundene starke Wellenlängenabhängigkeit der Austrittstiefe berücksichtigt. Wie oben gezeigt wurde, führt sie zu einem befriedigendem Verständnis für das Auftreten des spektralen Maximums der Ausbeute beim lichtelektrischen *Volumen*effekt.

V. Zur Theorie des lichtelektrischen Volumeneffektes

Eine Übersicht über die verschiedenen Faktoren, die die lichtelektrische Ausbeute im Falle des Volumeneffektes bestimmen, wurde bereits in Abschnitt II gegeben. Für eine quantitative Behandlung hat man nun diese Faktoren für den vorliegenden Fall zu ermitteln und in Gl. (1) der Einleitung einzusetzen.

Den Quantenzustand eines Elektrons im Metall beschreiben wir durch seinen *freien* (nicht reduzierten) Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$. Sind die Elektronen näherungsweise als frei zu behandeln, was im folgenden stets vorausgesetzt sei, dann ist ihre Energie im Zustand $\mathfrak{k}$ gegeben durch

$$\varepsilon(\mathfrak{k}) = \hbar^2 \mathfrak{k}^2/2m. \tag{5}$$

Die entsprechenden Größen nach der Anregung seien ε' und $\mathfrak{k}'$.

Die Zahl der Elektronen dN im Bereich $d\Omega \mathrel{\widehat{=}} d\mathfrak{k}$ von Quantenzuständen erhält man durch Multiplikation der Zahl der Zustände in diesem Intervall $Z(\mathfrak{k})\, d\mathfrak{k} = 2d\mathfrak{k}/(2\pi)^3$ mit der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes, d.h. der Fermi-Funktion $f(\varepsilon)$:

$$dN = f(\varepsilon) \cdot Z(\mathfrak{k})\, d\mathfrak{k} = \frac{d\mathfrak{k}}{4\pi^3} \cdot \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \zeta)/kT] + 1}. \tag{6}$$

Unbekannt ist in Gl. (1) vor allem die Anregungswahrscheinlichkeit w. Auf Grund ihrer Definition (s. Einleitung) ist sie so normiert, daß bei Integration über alle Elektronen

$$\int w\, dN = 1 \tag{7}$$

ist, weil irgendein Elektron das Lichtquant ja absorbiert haben muß. Es wird also ausdrücklich vorausgesetzt, daß die absolute Quantenausbeute der optischen Absorption gleich Eins ist.

Die Anregungswahrscheinlichkeit wird als Funktion der Wellenzahl $\mathfrak{k}$ des Elektrons und der Frequenz ν der anregenden Strahlung bestimmt durch den zugrundeliegenden Anregungsmechanismus. Nun stellt nach BUTCHER [3], wie bereits in Abschnitt II erwähnt wurde, die primäre Quantensprungabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich den Hauptanteil an der optischen Absorption der Alkalimetalle dar. Daher soll die Anregungswahrscheinlichkeit für diesen Fall ermittelt werden. Zu dem Zweck müssen wir uns zunächst den Gesetzmäßigkeiten der primären Quantensprungabsorption zuwenden. In Abschnitt II wurde ausgeführt, daß man sie sich zustandegekommen denken kann durch eine gleichzeitig mit der Absorption stattfindende BRAGGsche Reflexion des Elektrons an einer Netzebene des Gitters. Energetisch ist das Gitter an der Anregung nicht beteiligt, so daß die Energiebilanz

$$\varepsilon' = \varepsilon + h\nu \tag{8}$$

lautet. Es bewirkt nur eine Änderung des Wellenzahlvektors um $2\pi\,\mathfrak{g}$, wie man mittels der BRAGGschen Gleichung leicht zeigen kann. Da die Wellenzahl des Lichtquants gegen diejenige des Elektrons vernachlässigt werden kann, lautet die Wellenzahlbilanz also

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + 2\pi\,\mathfrak{g}. \tag{9}$$

Dabei ist $\mathfrak{g}$ ein Vektor im reziproken Gitter. Ist das Kristallgitter — wie bei den Alkalimetallen — kubisch raumzentriert mit der Gitterkonstanten a, so ist

$$\mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{n}}{a}, \tag{10}$$

wobei $\mathfrak{n}$ ein Vektor mit ganzzahligen Komponenten in Richtung der Kristallachsen ist, deren Summe eine gerade Zahl sein muß [z.B. $\mathfrak{n} = (1, 1, 0)$, $(2, 0, 0)$ usw.].

Mit Hilfe von (5) kann man $\mathfrak{k}'$ aus (8) und (9) eliminieren und erhält für den Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ vor der Anregung

$$-\mathfrak{k} \cdot \frac{\mathfrak{g}}{g} = \pi g \left[1 - \frac{\nu}{\nu_g}\right] \tag{11}$$

mit

$$\nu_g = \frac{h g^2}{2m}. \tag{12}$$

(11) ist die Gleichung einer Ebene im $\mathfrak{k}$-Raum senkrecht zum Vektor $\mathfrak{g}$ mit dem Abstand

$$k_0(\nu) = \pi g \left[1 - \frac{\nu}{\nu_g}\right] \tag{13}$$

vom Ursprung. Die Endpunkte der Wellenzahlvektoren der Elektronen, die bei Einstrahlung der Frequenz ν überhaupt absorbieren können, liegen also auf einer Ebene, deren Lage von der Frequenz abhängt.

Da sich bei normalen Temperaturen praktisch alle Elektronen innerhalb der FERMI-Kugel mit dem Radius

$$k_F = \frac{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{a} \tag{14}$$

befinden, gibt es zu jedem Wert von g eine untere und eine obere Grenzfrequenz, unterhalb bzw. oberhalb derer die Ebene (11) die FERMI-Kugel nicht mehr schneidet (s. Fig. 7), und daher keine Elektronen vorhanden sind, die absorbieren können. Das Absorptionsspektrum der primären Quantensprungabsorption besteht also aus Absorptionsbändern, die sich allerdings in der Regel überlappen werden. Man erhält für diese Grenzfrequenzen, bei denen die Ebene (11) Tangentialebene an die FERMI-Kugel ist, aus (13) für $k_0 = \pm k_F$ die Werte

$$\nu_g^{\text{unt}} = \nu_g\left(1 - \frac{k_F}{\pi g}\right), \tag{15a}$$

$$\nu^{\text{ob}}{}_g = \nu_g\left(1 + \frac{k_F}{\pi g}\right). \tag{15b}$$

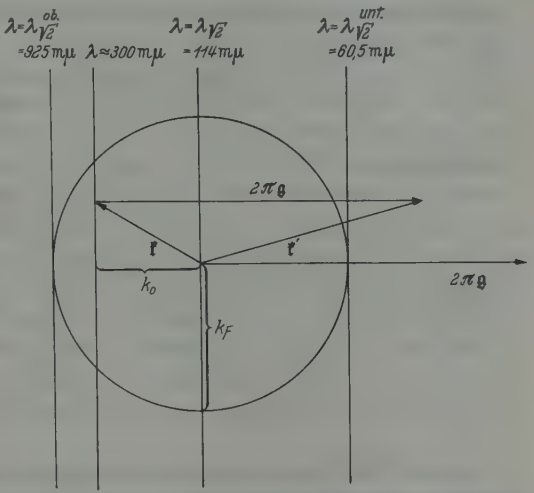


Fig. 7. Anregung der Elektronen bei der primären Quantensprungabsorption. Lage der Ebene (11) im $\mathfrak{k}$-Raum bei verschiedenen Wellenlängen für $g = \sqrt{2}/a$

Insbesondere ist das zum kleinsten Wert von g, zu $g = \sqrt{2}/a$ gehörige $\nu_{\sqrt{2}}^{\text{unt}}$ die langwellige Grenze für die primäre Quantensprungabsorption überhaupt. Das zum nächstgrößeren Wert von g, zu $g = 2/a$ gehörige ν_2^{unt} ist schon so groß, daß die zugehörige Wellenlänge im Vakuum-Ultraviolett liegt, so daß im uns interessierenden Spektralbereich nur die Reflexionen an den Netzebenen mit $g = \sqrt{2}/a$, also (110), (101) usw. für die Absorption verantwortlich sind. Zum Beispiel ist für Kalium mit $a = 5{,}25$ A.E., wenn man gleich auf Wellenlängen umrechnet,

$$\lambda_{\sqrt{2}} = 114\,\text{m}\mu;$$

und daher

$$\lambda_{\sqrt{2}}^{\text{ob}} = 925\,\text{m}\mu; \qquad \lambda_{\sqrt{2}}^{\text{unt}} = 60{,}5\,\text{m}\mu;$$

und

$$\lambda_2^{\text{ob}} = 150\,\text{m}\mu;$$

d.h., das erste Absorptionsband erstreckt sich von 925 mμ bis 60,5 mμ, und bei 150 mμ beginnt das zweite.

Die Anregungswahrscheinlichkeit für das erste Band hat BUTCHER [3] berechnet unter der Annahme, daß das periodische Potential als kleine Störung zu behandeln ist. Danach ist sie natürlich nur für diejenigen Wellenzahlvektoren $\mathfrak{k}$ von Null verschieden, deren Endpunkte auf der durch (9) bestimmten Ebene liegen, ist aber *unabhängig* von der Lage des Endpunktes auf dieser Ebene: Alle Elektronen, die überhaupt absorbieren können, haben gleiche Anregungswahrscheinlichkeit. Die Funktion $w(\mathfrak{k}, \nu)$ ist demnach bis auf einen Faktor C, der *nicht* von der Wellenzahl abhängt, eine DIRACsche δ-Funktion. Ist k_g die Komponente von $\mathfrak{k}$ in der $\mathfrak{g}$-Richtung, so ist w nur dann von Null verschieden, wenn $k_g = -k_0(\nu)$ ist, d.h.

$$w(\mathfrak{k}, \nu) = C \cdot \delta(k_g + k_0). \tag{16}$$

Der Faktor C ergibt sich aus der Normierungsbedingung (7) bei Berücksichtigung von (6) zu

$$C = \frac{4\pi^2}{k_F^2 - k_0^2}. \tag{17}$$

Da wir uns für die Richtung von $\mathfrak{k}$ nicht interessieren, kann über den Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{g}$ gemittelt werden. Tut man das, dann ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} w(k, \nu) &= \frac{2\pi^2}{k_F^2 - k_0^2} \cdot \frac{1}{k} && \text{für} \quad k > k_0 \\ &= 0 && \text{für} \quad k < k_0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Damit ist die Anregungswahrscheinlichkeit für den hier betrachteten Fall ermittelt.

Einsetzen von (18) und (6) in (1) und Übergang zur Energie ε mittels (5) liefert dann für die Zahl der pro einfallendes Lichtquant aus der Lamelle dz in der Tiefe z unter der Oberfläche emittierten Elektronen, deren Energie vor der Anregung zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ lag,

$$\left.\begin{aligned} dq_\varepsilon &= \frac{f(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\zeta - \varepsilon_0} \cdot dA \cdot \alpha && \text{für} \quad \varepsilon > \varepsilon_0 \\ &= 0 && \text{für} \quad \varepsilon < \varepsilon_0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Dabei ist zur Abkürzung

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0(\nu) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{h\nu_{\sqrt{2}}}{4}\left(1 - \frac{\nu}{\nu_{\sqrt{2}}}\right)^2 \tag{20}$$

gesetzt; ζ bedeutet die FERMIsche Grenzenergie.

Das Ergebnis (19) zeigt eine durch die Auswahlregeln der primären Quantensprungabsorption (8) und (9) bedingte charakteristische Eigen-

art: Es werden keine Elektronen mit Energien unterhalb einer bestimmten, wellenlängenabhängigen Minimalenergie ε_0 angeregt.

Im allgemeinen Fall hätte man nun aus den optischen Konstanten von Schicht und Unterlage das lamellare Absorptionsvermögen $dA = f(\lambda, z, d)$ nach den Regeln der Metalloptik auszurechnen, sowie die Austrittswahrscheinlichkeit $\alpha = \alpha(\varepsilon', z)$ aus einer Theorie der Elektronendiffusion zur Oberfläche zu ermitteln, beide Größen in (19) einzusetzen und über die Elektronenenergien und die Schichtdicke zu integrieren. Als Ergebnis erhielte man dann die auf einfallende Energie bezogene Ausbeute als Funktion der Wellenlänge und der Schichtdicke. Wegen der gegenwärtigen geringen Kenntnis der Faktoren, die die Austrittswahrscheinlichkeit bestimmen, ist dies Verfahren kaum exakt durchführbar. Deshalb beschränken wir uns darauf, die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ausbeute für den einfachen Grenzfall sehr dünner Schichten zu ermitteln. Die Veränderung mit der Schichtdicke wurde qualitativ in Abschnitt IV diskutiert.

Wir nehmen also an, daß die Schicht so dünn ist, daß noch praktisch alle mit entsprechender Geschwindigkeitsrichtung angeregten Elektronen die Oberfläche erreichen, und daß die Schicht als eine einzige Lamelle der Dicke d angesehen werden kann. Dann ist die Austrittswahrscheinlichkeit α unabhängig von der Tiefe z gleich der Durchtrittswahrscheinlichkeit D durch die Oberfläche, und das lamellare Absorptionsvermögen dA ist gleich dem direkt meßbaren Absorptionsvermögen A der Schicht. Diese Bedingungen sind erfüllt, solange sowohl die lichtelektrische Emission als auch die optische Absorption noch proportional mit der Schichtdicke ansteigen.

Für die Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Oberfläche wollen wir die einfache Annahme machen, daß sie 1 oder 0 beträgt, je nachdem die Energie der zur Oberfläche senkrechten Geschwindigkeitskomponente größer oder kleiner ist als die Höhe W des Potentialwalls an der Oberfläche (s. Abschnitt II, 4). Ferner wollen wir annehmen, daß die Oberfläche beliebige Lagen gegen die Kristallrichtungen der einzelnen Kristallite einnimmt, d.h., daß auch Oberflächenelemente vorkommen, die hoch indizierten Netzebenen entsprechen; diese Annahme dürfte für die untersuchten Aufdampfschichten eine gute Näherung sein. Dann sind alle Geschwindigkeitsrichtungen gegen die Oberfläche gleichberechtigt, und $\alpha(\varepsilon' + h\nu)$ ist einfach gleich dem Verhältnis des räumlichen Öffnungswinkels des Kegels, in dem die Richtungen der zum Austritt fähigen Elektronen liegen, zu 4π:

$$\alpha = D(\varepsilon') = \frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{W'}{\varepsilon'}}\right). \tag{21}$$

Einsetzen in (19), Integration über ε bei Berücksichtigung von (8) und Division durch A ergibt dann für $W - \zeta - h\nu \gg kT$, d.h. außerhalb der

unmittelbaren Nähe der Grenzwellenlänge, für die *absolute Quantenausbeute* des lichtelektrischen Volumeneffektes

$$\left.\begin{aligned} q_a &= \frac{1}{2}\frac{1}{\zeta-\varepsilon_0}\left[W+\zeta+h\nu-2\sqrt{W(\zeta+h\nu)}\right] \quad \text{für} \quad \varepsilon_0+h\nu<W \\ &= \frac{1}{2}\frac{1}{\zeta-\varepsilon_0}\left[\zeta-\varepsilon_0-2\sqrt{W(\zeta+h\nu)}+2\sqrt{W(\varepsilon_0+h\nu)}\right. \\ &\qquad\qquad \text{für} \quad \varepsilon_0+h\nu>W. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Für die unmittelbare Nähe der Grenzwellenlänge ergibt sich eine FOWLER-Funktion, wie nach den Ausführungen in Abschnitt II, 2 zu erwarten war.

Wir erhalten also das Ergebnis, daß der Volumeneffekt die normale Grenzwellenlänge hat und sich auch in unmittelbarer Nähe derselben ganz normal verhält. Für dieses Ergebnis ist obige Voraussetzung entscheidend, daß alle Geschwindigkeitsrichtungen der angeregten Elektronen gleichberechtigt sind, daß es also insbesondere zu jeder Energie ε' Elektronen gibt, die die Oberfläche senkrecht treffen. Diese Voraussetzung ist nun bei den Überlegungen von TAMM und SCHUBIN [*45*] und von FAN [*7*] nicht erfüllt: Dort ist die Oberfläche eine niedrig indizierte Netzebene, und da die Geschwindigkeitsrichtungen der angeregten Elektronen in einem ganz bestimmten Winkelbereich in bezug auf die Kristallrichtungen liegen (vgl. Fig. 7), treffen die bei der normalen Grenzwellenlänge angeregten Elektronen im allgemeinen *nicht* senkrecht auf jene Oberfläche und können daher nicht austreten. So ergibt sich je nach Netzebene eine andere Grenzwellenlänge des Volumeneffektes, die jedoch nichts mit einer veränderten Austrittsarbeit zu tun hat.

Wollte man die diesen Überlegungen entsprechenden Verhältnisse im Experiment verwirklichen, so wäre man auf die Untersuchung dünnster Einkristallschichten mit netzebenenglatter Oberfläche angewiesen. In dickeren Schichten würden schon die vorkommenden Richtungsänderungen der Elektronen die normale Grenzwellenlänge hervorbringen.

Um die Ergebnisse dieser theoretischen Überlegungen mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, wurde die absolute Quantenausbeute q_a nach Gl. (22) mit den Werten

$$\zeta = 2{,}1\ \text{eV}; \qquad W = 4{,}36\ \text{eV}$$

für Kalium ausgerechnet und in Fig. 5 in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Ihre befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß sich letztere im Sinne eines Volumeneffektes deuten lassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Boer, J.H. de: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Leipzig 1937. — [2] Buckingham, M.J.: Phys. Rev. **80**, 704 (1950). — [3] Butcher, P.N.: Proc. Phys. Soc. Lond. **64**, 765 (1951). — [4] Dickey, J.: Phys. Rev. **81**, 612 (1951). — [5] Dubridge, L.A.: Phys. Rev. **39**, 108 (1932). — [6] Dubridge, L.A.: Phys. Rev. **43**, 727 (1933). — [7] Fan, H.Y.: Phys. Rev. **68**, 43 (1945). — [8] Fowler, R.H.: Proc. Roy. Soc. Lond. **128**, 123 (1930). — [9] Fowler, R.H.: Phys. Rev. **38**, 45 (1931). — [10] Fröhlich, H.: Ann. Phys. (5) **7**, 103 (1930). — [11] Fröhlich, H.: Z. Physik **75**, 539 (1932). — [12] Fröhlich, H.: Elektronentheorie der Metalle, S. 127ff. Berlin 1936. — [13] Fröhlich, H., and R.A. Sack: Proc. Phys. Soc. Lond. **59**, 30 (1947). — [14] Fry, T.C.: J. Opt. Soc. Amer. **22**, 307 (1932). — [15] Gudden, B., u. R.W. Pohl: Z. Physik **34**, 245 (1925). — [16] Houston, W.V.: Phys. Rev. **52**, 1047 (1937). — [17] Huntington, H.B.: Phys. Rev. **89**, 357 (1953). — [18] Ives, H.E.: Phys. Rev. **38**, 1209 (1931). — [19] Ives, H.E., and H.B. Briggs: Phys. Rev. **38**, 1477 (1931). — [20] Ives, H.E., and H.B. Briggs: Phys. Rev. **40**, 802 (1932). — [21] Ives, H.E., and T.C. Fry: J. Opt. Soc. Amer. **23**, 73 (1933). — [22] Ives, H.E., and H.B. Briggs: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 247 (1936). — [23] Ives, H.E., and H.B. Briggs: J. Opt. Soc. Amer. **28**, 176, 330 (1938). — [24] Klauer, F.: Ann. Phys. (5) **20**, 909 (1934). — [25] Makinson, R.E.B.: Proc. Roy. Soc. Lond. **162**, 367 (1937). — [26] Makinson, R.E.B.: Phys. Rev. **75**, 1908 (1949). — [27] Maurer, R.J.: Phys. Rev. **57**, 653 (1940). — [28] Mayer, H.: Ann. Phys. (5) **33**, 419 (1938). — [29] Mitchell, K.: Proc. Roy. Soc. Lond. **146**, 442 (1934). — [30] Mitchell, K.: Proc. Roy. Soc. Lond. **153**, 513 (1936). — [31] Möglich, F., u. R. Rompe: Ann. Phys. (6) **4**, 335 (1949). — [32] Muto, T.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokio **27**, 179 (1935). — [33] Myers, R.D.: Phys. Rev. **49**, 938 (1936). — [34] Nordheim, L.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **121**, 626 (1928). — [35] Pohl, R.: Naturwiss. **14**, 214 (1926). — [36] Schiff, L.I., and L.H. Thomas: Phys. Rev. **47**, 860 (1935). — [37] Schmidt, H.: Z. Physik **139**, 433 (1954). — [38] Sommerfeld, A., u. H. Bethe: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2, S. 454ff. Berlin 1933. — [39] Sommerfeld, A., u. H. Bethe: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2, S. 584. Berlin 1933. — [40] Sommerfeld, A., u. H. Bethe: Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2, S. 468ff. Berlin 1933. — [41] Sondheimer, E.H.: Adv. Physics **1**, 1 (1952). — [42] Suhrmann, R., u. H. Theissing: Z. Physik **52**, 453 (1928). — [43] Suhrmann, R., u. H. Theissing: Z. Physik **52**, 453 (1928). — [44] Suhrmann, R.: Z. Naturforsch. **9a**, 969 (1954). — [45] Tamm, I., u. S. Schubin: Z. Physik **68**, 97 (1931). — [46] Wiedmann, G., u. W. Hallwachs: Verh. dtsch. phys. Ges. **16**, 107 (1914). — [47] Wiedmann, G.: Verh. dtsch. phys. Ges. **17**, 343 (1915).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 442—464 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal

Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle

III. Die Energieverteilung bei Kalium und Caesium *

Von

S. Methfessel

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1956)

Im Hochvakuum von 10^{-9} Torr werden Kalium- und Caesium-Schichten in meßbarer Dicke auf eine mit flüssiger Luft gekühlte Glasfläche gedampft und die Energieverteilung der von ultraviolettem Licht ausgelösten Photoelektronen mit der Methode des sphärischen Gegenfeldes gemessen. Die bei dieser Methode auftretenden Fehlerquellen werden diskutiert. Die an dicken Alkalischichten gefundenen Energieverteilungen widersprechen in ihrer Form den bisherigen Theorien des Oberflächeneffektes. Die Annahme eines Volumeneffektes mit einer Austrittstiefe der Photoelektronen, die durch die Elektron—Elektron- bzw. Elektron—Plasma-Wechselwirkung begrenzt wird, ergibt jedoch eine befriedigende qualitative Deutung. Für Kalium können die aus der Theorie des Volumeneffektes folgenden Veränderungen der Energieverteilung mit wachsender Schichtdicke zwischen 8 und 40 Atomlagen für die Lichtwellenlänge $\lambda = 365$ mμ experimentell nachgewiesen werden. Beim Caesium werden die Energieverteilungen infolge der stärkeren Plasmawechselwirkung der angeregten Photoelektronen schon nach wenigen Atomlagen dickenunabhängig.

I. Einleitung

Die Energieverteilung der Elektronen, die beim äußeren lichtelektrischen Effekt aus einer Metallfläche austreten, wird einerseits durch die Energiezustände der Elektronen im Metall, andererseits durch die Natur und den Ort des Anregungsprozesses bestimmt. Bei den Alkalimetallen sind die Energiezustände der Elektronen im Metall und ihre Besetzungsdichten mit sehr guter Näherung durch die Sommerfeldsche Theorie gegeben. Die Messung der Energieverteilung lichtelektrisch ausgelöster Elektronen kann daher über die Richtigkeit unserer Vorstellungen über Art und Ort des anregenden Elementarprozesses entscheiden.

Nach Überlegungen von Tamm und Schubin [*33*] findet die Absorption einfallender Lichtquanten durch die im Alkalimetall praktisch freien Leitungselektronen im wesentlichen nur unter Mitwirkung des Potentialwalles an der Metalloberfläche — *Oberflächenphotoeffekt* —

* Herrn Professor Dr. S. Valentiner zum 80. Geburtstag.

oder des periodischen Ionengitterpotentials im Metallinnern — *Volumenphotoeffekt* — statt. Da im zweiten Fall die im Inneren des Metalles angeregten Photoelektronen auf ihrem Wege zur Metalloberfläche durch Streuprozesse Energieverluste erleiden werden, sollte ihre Energieverteilung beim Vorliegen eines Volumeneffektes eine Schichtdickenabhängigkeit zeigen, die bei einem Oberflächeneffekt natürlich nicht auftreten darf. Über diese experimentelle Entscheidung zwischen Oberflächen- und Volumeneffekt hinausgehend müssen sich im Falle eines Volumeneffektes auch Aussagen über die Natur der für langsamste Elektronen wirksamen Streuprozesse aus der beobachteten Dickenabhängigkeit der Energieverteilung herleiten lassen.

Die Schichtdickenabhängigkeit der Energieverteilung wurde experimentell zuerst von Herold [*11*] sowie Lukirsky und Prilezaev [*21*] an dünnen kathodenzerstäubten Platin- und Silberschichten auf Quarz- oder Glasunterlage untersucht. Die Wirksamkeit eines Streuprozesses deutete sich in der beobachteten relativen Zunahme des Anteiles langsamer Elektronen mit wachsender Schichtdicke an. Wegen des hohen Gasgehaltes kathodenzerstäubter Schichten kann aber diesem Ergebnis keine weitergehende Bedeutung zukommen, zumal Lang [*18*] nach starker Entgasung der Platinschichten durch Glühen eine entgegengesetzte Abhängigkeit der Energieverteilung von der Schichtdicke beobachtete. Wasser wiederum fand an aufgedampften, aber anschließend mit Luft in Berührung gebrachten Platin- [*36*] und Aluminiumschichten [*37*] eine Änderung der Energieverteilung mit der Schichtdicke, die den Ergebnissen von Herold und Lukirsky entspricht, und versuchte diese auch im Sinne eines Volumeneffektes zu deuten. Brady [*3*] dampfte unter sauberen Bedingungen im guten Vakuum allerdings sehr langsam (1,6 Atomlagen je Std) Kaliumschichten auf eine Silberunterlage und fand mit den Lichtwellenlängen $\lambda = 356$ und 435 mμ im Dickenbereich von 0,8 bis 30 Atomlagen keine Veränderungen im schnellen Teil der Energieverteilung. Für langsame Elektronen und geringe Schichtdicken wurden seine Messungen infolge Fleckenbildung des Kaliums auf Silber durch die quer zur Schicht auftretenden Mikrofelder stark und in unkontrollierbarer Weise verfälscht, so daß die Ergebnisse keine eindeutige Aussage über die Dickenabhängigkeit zulassen. Ein durchgehendes Gleichbleiben der Energieverteilung der Photoelektronen würde im untersuchten Dickenbereich an Kaliumschichten auf Silber auch überraschen. Denn aus den Untersuchungen des lichtelektrischen Effektes dünner K- und Cs-Schichten auf Platin- oder Wolfram-Unterlage durch Mayer [*23*], [*24*], [*25*] ergibt sich, daß die Photoelektronen bei geringen Alkalibedeckungen ausschließlich aus dem Trägermetall stammen. Der nach mehrfach atomarer Bedeckung langsam abklingende Einfluß des Trägermetalles sollte sich aber in der Energieverteilung irgendwie abzeichnen.

Aus diesem Grunde auch können unmittelbare und übersichtliche Ergebnisse über das lichtelektrische Verhalten des Kaliums in dünner Schicht nur bei Verwendung nichtmetallischer Träger erhalten werden. Dennoch wird die Arbeit Bradys von Mitchell [*27*] und Fröhlich [*8*] als Beweis genommen für die völlige Dickenunabhängigkeit der Energieverteilung der Photoelektronen aus Kaliumschichten und damit für das Vorliegen eines reinen Oberflächeneffektes bei den Alkalimetallen. Diese Auffassung wird auch in fast allen nachfolgenden theoretischen und experimentellen Arbeiten von anderen Autoren geteilt, obwohl die

experimentellen Energieverteilungen besonders bei den Alkalimetallen im kurzwelligeren Ultraviolett sehr starke Abweichungen zeigen, die auch für verfeinerte Theorien des Oberflächeneffektes unverständlich bleiben. Doch soll hierauf erst im theoretischen Teil näher eingegangen werden.

Ebenso undeutbar vom Standpunkte eines Oberflächeneffektes ist die von THOMAS [*34*] an dünnsten Kaliumschichten auf Quarzunterlage unter saubersten Bedingungen gemessene Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Schichtdicke. Ihre Erklärung finden die dort erhaltenen Ergebnisse durch Annahme eines Volumeneffektes mit einer durch die Elektron—Elektron-Wechselwirkung begrenzten Austrittstiefe der Photoelektronen. Es erschien daher notwendig, auch die grundlegende Frage nach der Dickenabhängigkeit der Energieverteilung der Photoelektronen aus Alkalimetallen, die, wie oben gezeigt wurde, bisher nicht mit genügender Eindeutigkeit beantwortet werden kann, noch einmal aufzugreifen und unter saubersten Bedingungen experimentell zu klären. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

II. Experimentelles

1. Meßzelle. Eine zuverlässige Prüfung der Energieverteilung auf ihre Schichtdickenabhängigkeit erfordert die Herstellung sehr dünner, genügend ebener und zusammenhängender Alkalischichten meßbarer Dicke auf einem Glas- oder Quarzträger, denn nur so kann der Einfluß der Unterlage auf das lichtelektrische Verhalten des Alkalimetalles weitgehend ausgeschaltet werden. Die große Empfindlichkeit der lichtelektrischen Erscheinungen gegen Verunreinigungen des Metalles, besonders durch Gasspuren, läßt als einziges Herstellungsverfahren für diese Schichten das Aufdampfen sehr sorgfältig entgasten Metalles im Höchstvakuum geeignet erscheinen. Wegen der bekannten großen Beweglichkeit des hier zunächst untersuchten Kalium und Caesium auf reinen Glasoberflächen ist überdies die Bildung zusammenhängender Schichten nur durch Kondensation auf tiefgekühltem Träger zu erwarten.

Diese experimentellen Forderungen lassen sich am leichtesten bei Anwendung der Methode des sphärischen Gegenfeldes erfüllen.

Die Meßzelle, in der die Energieverteilungsmessungen durchgeführt wurden, ist in Fig. 1 skizziert. Als Außenelektrode des sphärischen Gegenfeldes dient der leitende Überzug auf der Innenwand einer Duranglaskugel von etwa 12 cm Durchmesser. In der Kugelmitte ist als Kathode eine Glasküvette angebracht, die von unten her mit dem Alkalimetall bedampft wird. Monochromatisches Licht trifft durch ein angeschmolzenes Quarzfenster unter etwa 45° auf die ebene Stirnfläche

der Küvette, wird dort gespiegelt und verläßt die Meßzelle durch ein zweites Kugelfenster.

Die einfallenden Lichtquanten lösen aus der dünnen, von der Küvette getragenen Alkalischicht, deren Austrittsarbeit φ_k ist, die Photoelektronen aus. Diese Elektronen haben nach ihrer Emission ins Vakuum eine kinetische Energie zwischen 0 und $E_{\max} = h\nu - \varphi_k$, und ihre Gesamtzahl sei in diesem Energiebereich so verteilt, daß jeweils $N(E)\,dE$ Elektronen in einem durch E und $E + dE$ begrenzten Energieintervall zu finden sind. Nur die Elektronen, deren Energie ausreicht, um gegen das

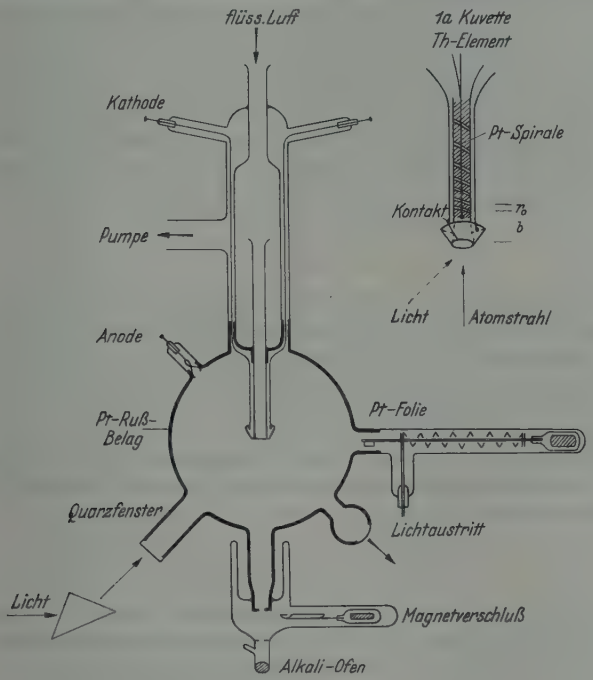


Fig. 1. Längsschnitt durch die Meßzelle. 1a zeigt die Kathodenküvette

negative Potential U des sphärischen Gegenfeldes anzulaufen, erreichen die Anodenkugel und liefern den zu messenden Photostrom:

$$I = \int_{eU}^{E_{\max}} N(E)\,dE. \tag{1}$$

Aus der mit variablen U aufgenommenen Stromspannungscharakteristik des Photostromes ist daher durch Differentiation nach U die gesuchte Energieverteilungsfunktion $N(E)$ der Photoelektronen in bekannter Weise zu erhalten.

Die Ausführung dieser Differentiation erfordert eine hohe Präzision der Photostrommessung. Bei der Abschätzung der hier erreichbaren Genauigkeit sind einige prinzipielle Fehlerquellen zu berücksichtigen, welche den in (1) gegebenen Zusammenhang zwischen Stromspannungscharakteristik und Energieverteilung im sphärischen Gegenfeld bei ungenügender Beachtung stark verfälschen können:

a) Das Gegenfeld. Das Potential des rücktreibenden Gegenfeldes ist nur dann ein Maß für die Totalenergie der emittierten Elektronen, wenn deren Emission und

Bewegung zur Anodenkugel genau in Richtung der radialen Feldlinien erfolg Diese Bedingung ist nur mit einer punktförmigen Kathode streng erfüllbar. Pra tisch muß die Emission aber von der leitenden Oberfläche einer Kugel mit endliche Radius erfolgen, auf der die radialen Feldlinien senkrecht enden. Die unter ve schiedenen Richtungen emittierten Photoelektronen treffen dann die Feldlinie unter einem endlichen Winkel zwischen 0 und $\pi/2$ und bewegen sich auf Bahnkurve zweiten Grades zur Anodenkugel. Das zum Zurücktreiben von der Anodenkug erforderliche Potential nimmt dabei für Elektronen mit gleicher Anfangsenerg mit zunehmendem Emissionswinkel ab, denn im Scheitelpunkt der Ellipsenbah bleibt zunehmend eine tangentiale Geschwindigkeitskomponente erhalten, dere Energie nicht vom Gegenfeld aufgenommen zu werden braucht. Der Größtwer dieser Restenergie wird bei tangentialer Emissionsrichtung erreicht und gibt di Variationsbreite ΔU des Gegenpontentials U, innerhalb welcher alle mit gleiche Anfangsenergie $E = e \cdot U$ emittierten Elektronen als Photostrom registriert werde Ihr Betrag hängt vom Verhältnis der Radien r_k und r_a der Kathoden- bzw. Anoden kugel ab und läßt sich aus der genaueren Berechnung der Elektronenbahnen i Gegenfeld [20], [9] zu

$$\Delta U = \left(\frac{r_k}{r_a}\right)^2 U$$

bestimmen.

Der Radius der hier verwendeten Kathodenküvette konnte aus technische Gründen nicht kleiner als 0,8 cm gemacht werden. Mit einem Anodenradius vo 6 cm ergibt sich somit eine Unsicherheit in der Bestimmung der Elektronenenergi von $e\Delta U < 0{,}02\,U$ eV. Sie bleibt bei den größten in dieser Arbeit bestimmten Elek tronenenergien von $\sim$2,5 eV (Caesium mit $\lambda = 265$ mμ) unter 0,05 eV und ver schwindet mit abnehmender Elektronenenergie.

b) Kontaktpotential. Das für die Energiebestimmung maßgebliche Potential U setzt sich aus dem von außen angelegten, direkt gemessenen Potential U_a und de Kontaktpotentialdifferenz U_φ zwischen Anode und Kathode zusammen:

$$U = -U_a + U_\varphi = -U_a + \frac{1}{e}(\varphi_a - \varphi_k).$$

Die Stromspannungskurve erscheint dadurch auf der U_a-Achse derart verschoben daß das Sättigungspotential $U = 0$, bei dem auch die langsamsten Elektronen di Anodenkugel erreichen, erst durch Anlegen einer äußeren Spannung

$$U_a^s = \frac{1}{e}(\varphi_a - \varphi_k)$$

erreicht wird. Dementsprechend erfordert das Verschwinden des Photostrome bei $eU = E_{\max}$ ein äußeres Potential

$$U_a^0 = -\frac{1}{e}(h\nu - \varphi_a).$$

Eine Messung von U_a^s und U_a^0 liefert somit die Austrittsarbeiten φ_k und φ_a der Ka thoden- bzw. Anodenoberfläche, und das wirksame Potential U kann aus der an gelegten Spannung U_a berechnet werden. Diese Rechnung kann aber nur dann ein deutige Werte für das wirksame Potential U und damit für die Elektronenenergie liefern, wenn die Kontaktpotentiale der Kathoden- und Anodenoberfläche eindeutig bestimmt sind und nicht durch Fleckenbildung örtlich verändert werden.

Besonders die Anodenoberfläche, deren Austrittsarbeit man zur Vermeidung von Streulichtemissionen möglichst hoch machen möchte, ist der Gefahr starker örtlicher Kontaktpotentialschwankungen durch vagabundierendes Alkalimetal

ausgesetzt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde der Anodenbelag aus zwei Schichten aufgebaut. Zunächst wurde die durch sehr hohes Ausheizen im Höchstvakuum entgaste Innenwandung der Duranglaskugel mit einer fast undurchsichtigen Platinschicht bedampft, um eine gute elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen. Nach Anbringen der Kontakte usw. und unmittelbar vor Einsetzen der Kathodenküvette wurde dann die ganze Meßzelle mit einer zuvor filtrierten alkoholischen, kolloidalen Rußlösung* ausgeschwenkt. Nach einigen Vorversuchen gelang es auf diese Weise, das Innere des Apparates mit einer völlig gleichmäßigen, geschlossenen Rußschicht zu überziehen, deren wollige Struktur auch beim Ausheizen erhalten blieb. Nur die Stirnseiten der Beleuchtungsfenster sind rußfrei, um den Lichtdurchtritt zu ermöglichen. Die Austrittsarbeit des so erzeugten Anodenbelages ergab sich während der Energieverteilungsmessungen aus dem Einsatzpunkt des Photostromes zu 4,25 eV und war auch nach längeren Meßreihen noch sehr gleichmäßig, denn die Sättigung des Photostromes trat stets bei scharf definierten Spannungswerten ein und blieb bis zu Saugspannungen von etwa 240 V praktisch unverändert. Offenbar wandert das auf den Ruß gelangende Alkalimetall sofort zur Platinunterlage und wird dort gebunden. Das an der Küvette diffus reflektierte Streulicht erzeugte keine meßbare Photoemission aus der Anode, so daß unsichere Streulichtkorrekturen überflüssig waren. Auch ist die Elektronenreflektion an dem sehr locker aufgebauten Ruß wesentlich geringer als an andersartigen Oberflächen.

Die in Fig. 1a gezeigte Form der Kathodenküvette wird ebenfalls weitgehend durch das Ziel bestimmt, störende Kontaktpotentialdifferenzen auszuschalten. Sie besteht aus einem Duranglasrohr von 8 mm Durchmesser, das unten von dem eigentlichen Schichtträger, einer feuerpolierten ebenen Duranglasplatte, verschlossen wird. Von oben und außen her kann flüssige Luft zur Kühlung bzw. ein kleiner elektrischer Heizkörper zum Sauberheizen des Schichtträgers eingeführt werden. Der eigentliche Schichtträger ist von einem gläsernen Schutzring umgeben, auf dem zwei schmale Platinstreifchen als Stromzuführungen für die darüber gedampfte Alkalischicht aufgebracht sind. Diese Kontakte und der Schutzring können auch gesondert mit Alkali bedampft werden, wenn der ebene Mittelteil des Schichtträgers von der aus dem Seitenrohr herausgeschobenen Platinfolie abgedeckt wird.

Das Halterohr des Schichtträgers mußte zur Vermeidung störender Aufladungen mit einer Platinschicht** überzogen werden. In diese Platinschicht ist eine isolierende Spirale eingeritzt, deren Abstand r vom Mittelpunkt des sphärischen Gegenfeldes mit der Zahl n der Umläufe nach dem Gesetz $r = b\left(\frac{r_0}{b} + 1\right)^n$ zunimmt. Sie beginnt im Abstand b vom Kugelmittelpunkt mit der Ganghöhe r_0 und teilt nach oben laufend die Platinbelegung in ein langsam breiter werdendes umlaufendes Band, dessen Widerstand in radialer Richtung wie $1/r$ abnimmt. Ein durch diese Platinschicht fließender Strom erzeugt daher längs des Halterohres einen Spannungsabfall, der dem Potentialabfall im sphärischen Gegenfeld

* „Derussol Special" der Firma Degussa. Es wurden keinerlei destillierbare oder vakuumverschlechternde Zusätze beobachtet.

** Das Glanzplatin 1a, von der Firma Heraeus freundlicherweise zur Verfügung gestellt, gibt auf Duranglas bei vorsichtiger Verarbeitung gleichmäßig spiegelnde Schichten.

völlig entspricht. Auf diese Weise können auch bei dickeren Halterohren die Feldstörungen im oberen Teil des Meßraumes völlig beseitigt werden.

Das untere Ende des Platinbandes ist durch eine metallfreie Zone auf der Innenseite des gläsernen Schutzringes von der Alkalischicht isoliert und kann auf die zur Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz erforderliche Spannung gegen letztere gelegt werden. Um vagabundierendes Alkalimetall von dem Meßraum möglichst fernzuhalten, wird der aus einem elektrisch geheizten Öfchen kommende Atomstrahl durch eine gekühlte Ringblende so eingeengt, daß er nur den Schichtträger trifft. Das von außen gekühlte Ansatzrohr des Ofens ist überdies mit einer dicken Graphitschicht ausgekleidet, die durch Legierungsbildung große Alkalimengen zu binden vermag.

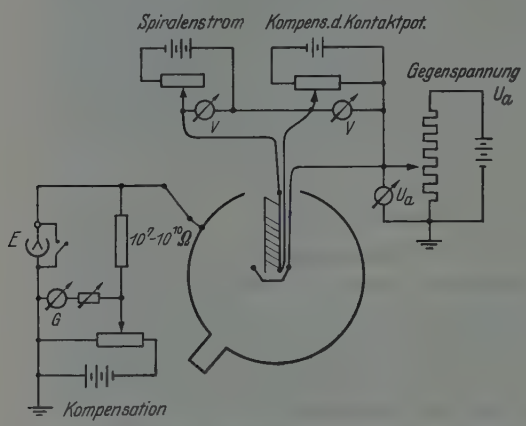


Fig. 2. Die elektrische Einrichtung zur Photostrommessung im sphärischen Gegenfeld und zur Kompensation der Kontaktpotentiale

2. Die elektrische Einrichtung ist in ihren wesentlichen Teilen in Fig. 2 angegeben. Die Gegenspannung wird von einem geeichten Dekadenpotentiometer in 0,05 V-Stufen veränderlich abgenommen und an die Alkalischicht gelegt, während die Einrichtung zur Messung des Photostromes an die Anodenkugel angeschlossen ist. Durch eine nicht miteingezeichnete Schalteranordnung war auch eine Vertauschung beider möglich, so daß die Strommessung an der Alkalischicht erfolgte und sicher nur die von dort ausgehenden Elektronen erfaßte. Ein Unterschied in den Stromspannungskurven ergab sich dadurch nicht.

Die Größe des Photostromes wird aus dem Spannungsabfall an einem hochohmigen Ableitwiderstand bestimmt. Damit dieser Spannungsabfall nicht das Anodenpotential und damit das Gegenfeld verändert, wird er durch eine Kompensationsschaltung ausgeglichen, für die das Paschen-Elektrometer mit $5 \cdot 10^{-4}$ V/mm Spannungsempfindlichkeit als Nullinstrument dient. Die dem Spannungsabfall entgegengesetzt gleiche Kompensationsspannung wird an einem Galvanometer abgelesen. Da es für die Energieverteilung nur auf das Verhältnis der Gegenfeldströme zum Sättigungsstrom ankommt, konnte die Empfindlichkeit dieses Galvanometers zu Beginn jeder Messung mit einem Vorwiderstand jeweils so eingeregelt werden, daß der gesättigte Photostrom einen Ausschlag von voller Skalenlänge erzeugte und daher auf $1^0/_{00}$ genau ablesbar war.

Die Schaltung zum Ausgleich der Kontaktpotentiale am Schichtträger ist aus Fig. 2 unmittelbar verständlich. Der Einfluß des magne-

tischen Erdfeldes wurde durch ein Paar HELMHOLTZ-Spulen ausgeglichen. Selbstverständlich waren die Meßzelle und alle mit dem Elektrometer in Verbindung stehenden Schaltelemente sorgfältig elektrostatisch abgeschirmt.

3. Optische Einrichtung. Die Linien einer Hg-Hochdrucklampe (OSRAM-HgS), deren Leuchtdichte auf 0,2% während der Meßzeit konstant war, wurden durch einen Doppelmonochromator nach POHL isoliert, in welchen nach Bedürfnis Glas-, Quarz- oder Steinsalzprismen eingesetzt wurden. Die zeitliche Konstanz der Lichtintensität konnte mit einer von der Firma Elektrozell freundlicherweise zur Verfügung gestellten UV-Selenzelle auch im ultravioletten Spektralbereich laufend kontrolliert werden.

4. Vakuum. Die Meßzelle ist über zwei in flüssige Luft tauchende Kühlfallen, von denen eine mit Adsorptionskohle gefüllt ist, und einen Hg-Verschluß an die dreistufige Hg-Diffusionspumpe angeschmolzen. Da alle Teile aus Duranglas bestehen, können Meßzelle und Kohlegefäß stundenlang bei 550° C ausgeheizt werden, während die übrigen Glasrohre mit einem Gebläsebrenner mehrfach bis zum Transformationspunkt erhitzt werden. Nach Erkalten zeigte das unmittelbar an die Meßzelle angeschmolzene, mit dieser ausgeheizte ALPERT-Manometer einen Druck von 10^{-8} Torr, der nach Einkühlen der Adsorptionskohle mit flüssiger Luft auf 10^{-9} Torr abfiel.

5. Vorbereiten des Alkalimetalles. Das Kalium- und Caesiummetall wurde mit doppelt destilliertem Kalzium im Vakuum von 10^{-6} Torr aus den Chloriden ausgetrieben, deren Reinheit garantiert war und die zuvor durch Ausheizen im Vakuum entgast und entwässert wurden. Bis zu ihrer Verwendung kommen die so erzeugten Metalle mit keinem schlechteren Vakuum in Berührung. Nach einer mehrfachen Destillation in einer zuvor sorgfältig ausgeheizten, natürlich schlifffreien Duranglasapparatur ist auch bei stärkerem Erwärmen des Metalls keinerlei Gasabgabe mehr zu beobachten. Aus kleinen Glasampullen, die im Vakuum magnetisch aufgeschlagen werden können, wird das Alkalimetall dann langsam in den kleinen Atomstrahlofen der ausgeheizten Meßzelle destilliert.

6. Durchführung der Messungen. Während der Schichtträger durch Heizen auf 400 bis 450° C gesäubert wird und sich die elektrische Heizung des Alkaliöfchens auf konstante Temperatur einstellt, enthält die im oberen Apparateteil angebrachte Kühltasche bereits flüssige Luft, damit freiwerdende Verunreinigungen dort kondensiert werden. Dann wird die rotglühende Platinfolie aus dem seitlichen Ansatzrohr heraus magnetisch vor die Küvette geschoben. Der beim Öffnen des Alkaliofens einsetzende Strom von Alkaliionen von der Platinfolie zur Anoden-

kugel ergibt in bekannter Weise [22] die Atomstrahlintensität unmittelbar vor dem Schichtträger*.

Sobald der Atomstrahl konstante Intensität angenommen hat, wird die abgeschaltete Platinfolie weit in das seitliche Ansatzrohr zurückgezogen und die Küvette mit flüssiger Luft eingekühlt. Die Menge des auf dem Schichtträger kondensierten Metalles ergibt sich dann unmittelbar aus der Aufdampfzeit und der Atomstrahlintensität. Als Maß dient die Anzahl der Atomlagen, die mit den kondensierten Atomen bei einer geordneten Packung entsprechend der (001)-Ebene aufgebaut werden können. Nach Definition von Lovell [19] sind in einer solchen

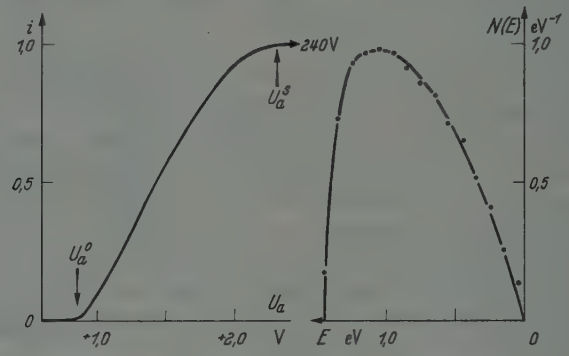


Fig. 3. Reduzierte Strom-Spannungskurve und daraus abgeleitete Energieverteilung der Photoelektronen aus Caesium für $\lambda = 365$ mμ

Atomlage beim Kalium $7{,}26 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² und beim Caesium $5{,}46 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² enthalten, entsprechend einer Gitterkonstanten von 5,25 Å bzw. 6,05 Å bei 90° K [32]. Die Aufdampfgeschwindigkeit lag zwischen 0,1 und 5 Atomlagen/min. Diese geringen Werte sind in einem 10^{-9} Torr-Vakuum vertretbar, da sich hier frühestens in etwa 30 min eine monomolekulare Adsorptionsschicht von Restgasatomen ausbilden kann. Während des Aufbaues der zu untersuchenden Schicht auf der gekühlten Trägerfläche können die Abnahme des elektrischen Widerstandes oder die Veränderung des Photostromes mit der Schichtdicke verfolgt werden, um den Anschluß an die Arbeiten von Nossek [29]

* Dabei wurde auf Grund der Messungen von H. Mayer [22] vorausgesetzt, daß rund 50% der auftreffenden Alkaliatome an der Platinfolie ionisiert werden. (*Anmerkung bei der Korrektur:* Eine ebenfalls etwas über 50% liegende Ionisierungsausbeute für K auf Pt wurde neuerdings auch von Datz und Taylor [J. Chem. Phys. **25**, 391, (1956)] gefunden.) Zur Kontrolle konnte bei abgeschalteter Folienheizung der Anstieg der Photoemission des Platins mit zunehmender Alkalibedeckung verfolgt werden. Wurde dann aus der zuvor mit glühender Folie bestimmten Atomstrahlintensität die Bedeckung berechnet, bei welcher im ultravioletten Spektralbereich maximale Emission auftritt, so ergab sich stets gute Übereinstimmung mit dem zweifachen der von Mayer [24] für 100%ige Ionisierung angegebenen Werte.

bzw. von THOMAS [34] zu ermöglichen. Sobald die gewünschte Schichtdicke erreicht ist, wird der Atomstrahlofen geschlossen und zunächst die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Alkalischicht und dem unteren Ende des platinisierten Halterohres ausgeglichen*.

Nachdem Sättigungs- und Unterdrückungsspannung des Photostromes genau bestimmt waren, wurde die Gegenspannung in 0,05 oder 0,1 V-Schritten erhöht und die Stromspannungskurve aufgenommen. In der dafür benötigten Zeit von etwa 15 min durfte sich der Photostrom nicht merklich ändern. Die Fig. 3 zeigt als Beispiel eine mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ mμ an Caesium gemessene Stromspannungskurve, die bereits auf den Sättigungsstromwert 1 reduziert ist. Die Meßgenauigkeit liegt dabei über der hier erreichbaren Zeichengenauigkeit. Nach Abzug der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Anode und Kathode von der gemessenen Gegenspannung U_a wird durch numerische Differentiation die zugehörige Energieverteilung erhalten.

III. Theoretische Berechnungen der Energieverteilung

Die Ergebnisse der Energieverteilungsmessungen sollen zu einer Entscheidung der Frage beitragen, ob beim Photoeffekt der Alkalimetalle ein Oberflächen- oder Volumeneffekt oder auch beide gemischt vorliegen. Vor Wiedergabe und Besprechung der Ergebnisse werden daher in diesem Abschnitt die unterschiedlichen Folgerungen aus den einzelnen Theorien besprochen, soweit sie hier als Grundlage zu einer solchen Entscheidung dienen können.

1. Die Form der Energieverteilungskurve. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein vom Metall absorbiertes Lichtquant $h\nu$ ein bestimmtes Elektron aus dem Energiebereich zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ durch Anregung auf die Energie $\varepsilon^* = \varepsilon + h\nu$ bringt, sei $w(\varepsilon, \nu)$. Man wird also nach der Anregung pro absorbiertes Lichtquant

$$n(\varepsilon^*, \nu)\, d\varepsilon = w(\varepsilon, \nu) \cdot z(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

Elektronen mit einer Energie zwischen ε^* und $\varepsilon^* + d\varepsilon$ im Metall finden. $\left(z(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ Zustandsdichte, $f(\varepsilon) = \left[e^{\frac{\varepsilon-\zeta}{kT}} + 1\right]^{-1}$ FERMI-Faktor$\right)$. Von dieser Anzahl können nur diejenigen Elektronen ins Vakuum treten, deren kinetische Energie senkrecht zur Metalloberfläche größer oder gleich der Austrittsarbeit W ist. Wegen der kugelsymmetrischen Ver-

* Die dafür notwendige Ausgleichsspannung kann leicht bestimmt werden, wenn der Photostrom durch ein Gegenfeld etwas unter seinen Sättigungswert gesenkt wird. Eine Feldstörung durch Kontaktpotentialdifferenz in Kathodennähe bewirkt dann bei festgehaltener Gegenspannung eine kleine Abnahme des Photostromes zur Anodenkugel, so daß der jeweils größte Strom bei vollständigem Ausgleich der Kontaktpotentiale gemessen wird (vgl. [1]).

teilung aller Elektronengeschwindigkeiten im Metall ist dies der Bruchteil $\frac{1}{2}\left(1-\sqrt{\frac{W}{\varepsilon^*}}\right)$ (vgl. [5]). Berücksichtigt man überdies, daß der Potentialwall eine endliche, von der Energie der auftreffenden Elektronen abhängige Durchlässigkeit $d(\varepsilon^*)$ besitzt, so errechnet man die Zahl der Elektronen, die pro absorbiertes Lichtquant mit einer Energie zwischen $E=\varepsilon^*-W=\varepsilon+h\nu-W$ und $E+dE$ ins Vakuum gelangen, zu

$$n'(E,\nu)\,dE=\frac{1}{2}\left(1-\sqrt{\frac{W}{E+W}}\right)\cdot d(E+W)\cdot w(E+W-h\nu,\nu)\times \\ \times z(E+W-h\nu)\cdot f(E+W-h\nu)\,dE.$$

Die mit dem Experiment zu vergleichende, auf den Sättigungsstrom 1 reduzierte Energieverteilung ergibt sich daraus durch Division mit der Quantenausbeute:

$$N(E,\nu)=\frac{n'(E,\nu)}{\int_0^{E_{\max}} n'(E,\nu)\,dE} \tag{2}$$

mit $E_{\max}=\zeta+h\nu-W=h\nu-\varphi$ bei $T=0°$ K.

Die Spezialisierung auf die einzelnen Theorien erfolgt durch verschiedene Annahmen über die Anregungswahrscheinlichkeit w der Elektronen und über die Durchlässigkeit d des Potentialwalles an der Metalloberfläche. Die daraus folgenden Unterschiede in der Energieverteilung werden aber erst für Strahlung in einigem Abstand von der Grenzwellenlänge und im Bereich der langsamen Elektronen deutlich hervortreten, denn die Verteilung der schnellen, aus einem schmalen Bereich an der FERMI-Grenze kommenden Elektronen wird stets durch die exponentielle Energieabhängigkeit des FERMI-Faktors entscheidend bestimmt. Daher wird auch in Nähe der Grenzwellenlänge für die schnellsten Elektronen stets gute Übereinstimmung der Experimente mit einer einfachen, von DUBRIDGE [5] hergeleiteten Formel gefunden, bei der die Anregungswahrscheinlichkeit energieunabhängig angenommen und die Durchlässigkeit mit einem Bildkraftpotential entsprechend $d=0$ für $\varepsilon^*<W$ und $d=1$ für $\varepsilon^*>W$ angesetzt ist, so daß die Energieverteilung in erster Näherung linear mit der Energie ansteigt bis zu dem durch den FERMI-Faktor bestimmten steilen Abfall in Nachbarschaft der Maximalenergie.

Eine genauere quantenmechanische Berechnung der Energieverteilung für den Fall eines Oberflächeneffektes an einem Kastenpotential und völlig freie Elektronen haben FRÖHLICH [7] und besonders MITCHELL [28], [27] durchgeführt. In erster Näherung ergibt sich ein Anstieg der Verteilung mit $E^{\frac{1}{2}}$. Die vollständigen Formeln für die Energieverteilung beim Oberflächeneffekt sind bei RUDBERG [31] zusammen- und gegenübergestellt. HILL [12] erweiterte die Rechnungen MITCHELLs

auch auf das schwachreflektierende Bildkraftpotential. Für Wellenlängen in der Nähe der langwelligen Grenze — bei Kalium bis etwa zu $\lambda = 365\ \mathrm{m}\mu$ — ist dann die Austrittswahrscheinlichkeit praktisch energieunabhängig, so daß in diesem Wellenlängenbereich näherungsweise linear mit der Energie ansteigende Verteilungen erhalten werden. Mit abnehmender Wellenlänge nähert sich ihr Verlauf dem von MITCHELL berechneten.

Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse für Alkalimetalloberflächen (z.B. [*10*], [*30*], [*4*], [*14*]) stimmen mit den Berechnungen von MITCHELL durchgehend schlecht, und mit den von HILL für den Oberflächeneffekt am Bildkraftpotential errechneten Verteilungen nur in unmittelbarer Nähe der Grenzwellenlänge und bei den schnellen Elektronen überein. Der Grund für diese Abweichungen wurde unter anderem in Verunreinigungen der Alkalioberfläche gesucht, die zu einem selektiv durchlässigen Potentialwall führen könnten [*12*], [*14*]. Die zur Anpassung der Energieverteilungsmessungen an die Theorie erforderliche Durchlässigkeitskurve des Potentialwalles führt aber andererseits bei der damit berechneten spektralen Verteilung nicht zur Übereinstimmung mit dem Experiment.

Über die bei einem Volumeneffekt zu erwartende Energieverteilung sind bisher noch keine genaueren Überlegungen angestellt worden. Eine kurze Betrachtung von FRÖHLICH [*8*] ist nur für die zur Normalkomponente der Geschwindigkeit gehörige Energie der Elektronen richtig, die aus einer Einkristalloberfläche austreten. Von einigen durch FAN [*6*] vorgenommenen Abschätzungen abgesehen, findet der Volumeneffekt eine erste quantitative Behandlung durch MAYER und THOMAS [*26*].

Dabei wird zur Erfüllung des Impulssatzes während der Lichtabsorption die BRAGGsche Reflexion des absorbierenden Elektrons an einer Netzebene des Metallgitters herangezogen, die durch den Vektor $\mathfrak{g} = \left(\frac{n_1}{a}, \frac{n_2}{a}, \frac{n_3}{a}\right)$ im reziproken Gitter charakterisiert wird (a = Gitterkonstante, n_1, n_2, n_3 Indizes der reflektierenden Fläche, deren Summe geradzahlig sein muß). Die Absorption eines Lichtquantes ist daher nur durch diejenigen Elektronen möglich, deren Anfangsimpuls zu einer BRAGGschen Reflexion während der Absorption ausreicht. Die entsprechende Anfangsenergie des absorbierenden Elektrons muß daher über

$$\varepsilon_0 = \frac{h\nu_g}{4}\left(1 - \frac{\nu}{\nu_g}\right)^2 \tag{3}$$

liegen. In (3) ist $\nu_g = \frac{h \cdot g^2}{2m}$ die Lichtfrequenz, bei deren Einstrahlung auch die am Grunde des Leitungsbandes befindlichen Elektronen angeregt werden. Da für die Absorption im hier interessierenden Spektralbereich nur Reflexionen an den Rhombendodekaederflächen mit $g^2 = \frac{2}{a^2}$ ($g = |\mathfrak{g}|$) in Frage kommen, ergibt sich

zahlenmäßig für

$$\left.\begin{aligned} &\text{Kalium: } \varepsilon_0 = 2{,}71 \cdot \left(1 - \frac{114\ \mathrm{m\mu}}{\lambda}\right)^2 \mathrm{eV} \quad \text{mit} \quad \nu_g = 2{,}63 \cdot 10^{15}\ \mathrm{sec}^{-1} \\ &\text{Caesium: } \varepsilon_0 = 2{,}06 \cdot \left(1 - \frac{145{,}5\ \mathrm{m\mu}}{\lambda}\right)^2 \mathrm{eV} \quad \text{mit} \quad \nu_g = 1{,}99 \cdot 10^{15}\ \mathrm{sec}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Mit abnehmender Wellenlänge λ bzw. zunehmender Frequenz ν des einfallenden Lichtes verschiebt sich diese Grenzenergie ε_0, unterhalb der keine Anregung der Elektronen mehr möglich ist, zu höheren Werten. Aus (3) ergibt sich, daß für auslösende Lichtfrequenzen $\nu > \nu_0$ mit $\nu_0 = 2\nu_g\left(\sqrt{\frac{W}{h\nu_g}} - 1\right)$ die Energie der von der unteren Anregungsgrenze ε_0 kommenden Elektronen $\varepsilon_0^* = \varepsilon_0 + h\nu > W$ wird. Diese Elektronen können dann mit einer von Null verschiedenen Energie $E_0 = \varepsilon_0 + h\nu - W$ aus dem Metall ins Vakuum treten, vorausgesetzt, daß die Schichtdicke so gering ist, daß keine energievermindernden Streuprozesse mehr auftreten. Daher sollten sich hier die besonderen Anregungsbedingungen des Volumeneffektes in der Energieverteilung dadurch abzeichnen, daß unterhalb der Minimalenergie E_0 keine Elektronen mehr beobachtet werden.

Da sich mit der von MAYER und THOMAS [26] berechneten Anregungswahrscheinlichkeit für die Zahl der pro absorbiertes Lichtquant angeregten Elektronen

$$n(\varepsilon^*, \nu)\, d\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad \varepsilon \leqq \varepsilon_0 \\ \dfrac{f(\varepsilon)}{\zeta - \varepsilon_0}\, d\varepsilon & \text{für} \quad \varepsilon > \varepsilon_0 \end{cases}$$

ergibt, haben die aus einer Metalloberfläche mit Bildkraftpotential austretenden Elektronen zwischen E_0 und $E_{\max} = \zeta + h\nu - W$ die auf den Sättigungsstrom 1 reduzierte Verteilung ($T = 0°$ K):

$$N(E, \nu) = \frac{1 - \sqrt{\dfrac{W}{E + W}}}{E_{\max} - E_0 - 2\sqrt{W}\left(\sqrt{E_{\max} + W} - \sqrt{E_0 + W}\right)}. \tag{5}$$

Liegt die Frequenz des eingestrahlten Lichtes unter ν_0, so reicht die Energie der von der unteren Anregungsgrenze kommenden Elektronen nicht mehr zum Austritt ins Vakuum. Die untere Grenze der Energieverteilung wird dann nur noch von der Austrittsarbeit des Metalles bestimmt und liegt bei $E = 0$. Da überdies für kleine Energien, wie man aus Reihenentwicklung erkennt, der Zähler in (5) in erster Näherung linear mit der Energie ansteigt, unterscheidet sich die Energieverteilung des Volumeneffektes für Strahlung in Nähe der langwelligen Grenze von der durch HILL berechneten Verteilung des Oberflächeneffektes nur um Größen zweiter Ordnung, die experimentell kaum zu fassen sind. Erst

bei Lichtfrequenzen über ν_0 ist an genügend dünnen Schichten durch das für den Volumeneffekt typische Fehlen langsamster Elektronen unterhalb der Anregungsgrenze eine Möglichkeit der Unterscheidung gegeben. Die Breite der dann zu beobachtenden Energieverteilung ist für Kalium und Caesium bei vorgegebenem $h\nu$ aus der jeweiligen Ordinatendifferenz der $E_{\max}$- und E_0-Kurven in Fig. 4 zu entnehmen. Beim Oberflächeneffekt dagegen kann ein Fehlen langsamer Elektronen erst dann auftreten, wenn die Energie der eingestrahlten Photonen größer wird als die Tiefe W des Leitungsbandes. Denn die mit der Energie $E_W = h\nu - W$ emittierten Elektronen kommen dann schon vom Grunde des Leitungsbandes $\varepsilon = 0$, und noch langsamere Elektronen müßten aus der verbotenen Zone unterhalb des Leitungsbandes angeregt werden.

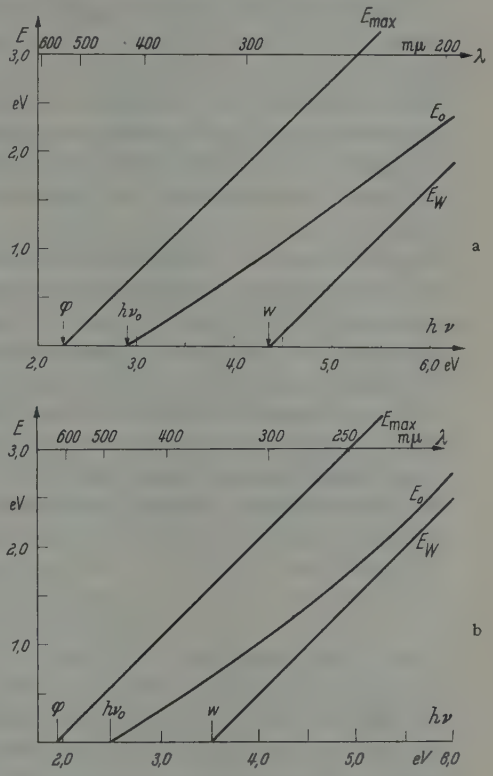


Fig. 4 a u. b. Die theoretisch berechnete Breite der Energieverteilung für a Kalium ($\varphi = 2{,}25$ eV, $\zeta = 2{,}10$ eV) und b Caesium ($\varphi = 1{,}94$ eV, $\zeta = 1{,}58$ eV) ist bei vorgegebenem $h\nu$ des eingestrahlten Lichtes beim Volumeneffekt durch $E_{\max} - E_0$ und beim Oberflächeneffekt durch $E_{\max} - E_W$ gegeben

2. Die Dickenabhängigkeit der Energieverteilung. Beim Oberflächeneffekt ist der Potentialwall an der Metalloberfläche der Anregungsort der Elektronen. Die theoretischen Ausdrücke für die Energieverteilung gelten hier also für das massive Metall. Ein Einfluß der Schichtdicke ist erst dann zu erwarten, wenn das Metall so dünn wird, daß die an der rückwärtigen Grenzfläche angeregten Elektronen durch das Metall hindurch zur Vorderfläche gelangen und mit den dort angeregten Elektronen zusammen austreten können.

Die Energieverteilung für den Volumeneffekt ist unter Vernachlässigung jeder energieverändernden Streuung der angeregten Elektronen hergeleitet. Sie gilt daher nur für dünne Schichten, deren Dicke kleiner ist als der mittlere freie Weg, den die angeregten Elektronen vor Eintritt eines Streuprozesses im Metall zurücklegen können. Wird diese

Dicke überschritten, so treten in zunehmendem Maße Elektronen aus, die durch Streuung Energieverluste erlitten haben, so daß die Energieverteilung in einer für die auftretenden Streuprozesse typischen Weise modifiziert wird.

Die hier für die relativ langsamen Photoelektronen in Frage kommenden Streuprozesse beruhen — im Gegensatz zu den Leitfähigkeitserscheinungen — im wesentlichen auf der Wechselwirkung mit dem nicht angeregten Elektronengas und sind von Thomas [*34*] eingehender behandelt worden. Dabei treten sehr langsame Elektronen nur in eine individuelle Wechselwirkung mit einzelnen unangeregten Leitungselektronen und verlieren mit größter Wahrscheinlichkeit nur kleine Energiebeträge, so daß ein angeregtes Elektron mehrere Einzelstöße mitmachen kann, bevor seine Energie unter die Austrittsarbeit W sinkt. Der zwischen zwei Einzelstößen zurückgelegte Weg nimmt nach Berechnungen von Wolff [*38*] im hier in Frage kommenden Energiebereich mit abnehmender Elektronenenergie zu und liegt beim Kalium zwischen 50 und 80 Å und beim Caesium zwischen 60 und 100 Å.

Bei größeren Elektronenenergien tritt zusätzlich eine wesentlich stärkere kollektive Wechselwirkung mit dem gesamten, dann als schwingungsfähiges Plasma aufzufassenden Elektronengas ein. Die zur quantenhaften Anregung dieser Plasmaschwingungen notwendige Minimalenergie der Elektronen ergibt sich aus der Eigenfrequenz des Plasmas:

$$\nu_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{e^2 \cdot N}{\varepsilon_0 \cdot m}}$$

(e, m = Elektronenladung bzw. -masse, N = Zahl freier Elektronen/cm^3, ε_0 = Influenzkonstante). Da sich in der Dispersionstheorie der gleiche Ausdruck für die Lichtfrequenz ergibt, bei der die optischen Konstanten n und k des Metalles gleiche Werte annehmen [*34*], kann aus den Messungen der optischen Konstanten von Ives und Briggs [*15*], [*16*] unmittelbar die Eigenfrequenz des Elektronenplasmas entnommen werden. Mit diesen Werten ergibt sich für die Schwingungsenergie des Plasmas und damit für die zur kollektiven Wechselwirkung notwendige Mindestenergie der angeregten Elektronen über dem Fermi-Niveau bei Kalium $h\nu_p = 3{,}65$ eV und bei Caesium $h\nu_p = 2{,}88$ eV. Bei erfolgter Wechselwirkung wiederum muß der gesamte Energiebetrag $h\nu_p$ vom Elektron an das Plasma abgegeben werden, so daß die dem Elektron verbleibende Restenergie im hier untersuchten Spektralbereich nicht mehr zum Austritt aus dem Metall ausreicht.

Die freie Wegstrecke für diese kollektive Wechselwirkung beträgt beim Kalium und Caesium nur etwa 4 Å, so daß sich ihr Einfluß auf die Energieverteilung auch bei Metallschichten von wenigen Atomlagen Dicke schon voll auswirkt. Eine meßbare Schichtdickenabhängigkeit

der Energieverteilung ist daher nur für kleinere Lichtfrequenzen zu erwarten, bei denen die Energie der angeregten Elektronen noch unter dem zum Auslösen der Plasmaschwingungen erforderlichen Wert $\zeta + h\nu_p$ bleibt, so daß nur noch die individuelle Wechselwirkung mit ihrer wesentlich größeren freien Wegstrecke die Energie der Photoelektronen beeinflussen kann.

In welcher Weise sich die Form der Energieverteilung unter dem Einfluß der einzelnen Streuprozesse verändert, ist theoretisch nur schwer vorauszusagen. Die hier anzustellenden Überlegungen müßten wohl den Berechnungen zur Sekundärelektronenkaskade in Metallen, wie sie z.B. Wolff [38] vornimmt, irgendwie ähnlich sein.

IV. Ergebnisse und Diskussion

1. Form der Energieverteilung. In der Fig. 5 sind die Energieverteilungen gezeigt, die bei Einstrahlen der dort angegebenen Hg-Linien an Kalium- und Caesium-Schichten gemessen wurden. Diese Schichten befanden sich auf der Temperatur der flüssigen Luft und ihre Dicke lag zwischen 40 und 400 Atomlagen. In diesem Dickenbereich waren Veränderungen mit zunehmender Dicke nicht mehr zu beobachten.

Zunächst sollen diese experimentellen Energieverteilungen mit der Theorie des Oberflächeneffektes verglichen werden. Dazu ist in Fig. 6 die mit der Linie $\lambda = 365$ mμ an Kalium erhaltene Energieverteilung noch einmal als Beispiel herausgezeichnet und den Verteilungen gegenübergestellt, die aus dieser Theorie berechnet wurden. Die von Mitchell für ein Kastenpotential hergeleitete Kurve (.....) verfehlt das experimentelle Ergebnis offenbar völlig. Das kann zum Teil in der sicher nicht zutreffenden Voraussetzung des Kastenpotentials begründet sein [2]. Bei Annahme eines Bildkraftpotentiales (-·-·-) werden die Abweichungen etwas geringer, die Übereinstimmung mit dem Experiment bleibt aber weiterhin unbefriedigend. Auch der fast lineare Anstieg der experimentellen Kurven mit der Energie bei längeren Wellen (z.B. Kalium bei $\lambda = 405$ mμ) kann nicht als eine Stütze des Oberflächeneffektes gewertet werden, da sich dieser in genügender Nähe der langwelligen Grenze (Kalium: 550 mμ, Caesium: 635 mμ) aus allen Theorien ergeben muß. Daher sprechen die großen Abweichungen bei kürzeren Lichtwellenlängen, für die sich theoretisch eine zunehmende Annäherung an die $E^{\frac{3}{2}}$-Verteilung ergeben sollte, gegen die Annahme eines Oberflächeneffektes. Ebenso spricht gegen den Oberflächeneffekt der Umstand, daß die in diesem Wellenlängenbereich gemessenen Energieverteilungen gegen die unter III.1 erörterte Erwartung keinerlei Veränderungen zeigen, wenn bei $E = E_W$ die untere Grenze des Leitungsbandes von der Photonenenergie überschritten wird. Das gleiche Ergebnis zeigten auch die Energieverteilungsmessungen im weiteren

Ultraviolett an Natrium und Kalium durch DICKEY [4] und an Gold und Beryllium im Vakuum-UV durch WALKER und WEISSLER [35] bzw. HINTEREGGER [13].

Es erscheint daher unmöglich, die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der bisher vorliegenden Theorien als Oberflächeneffekt zu erklären.

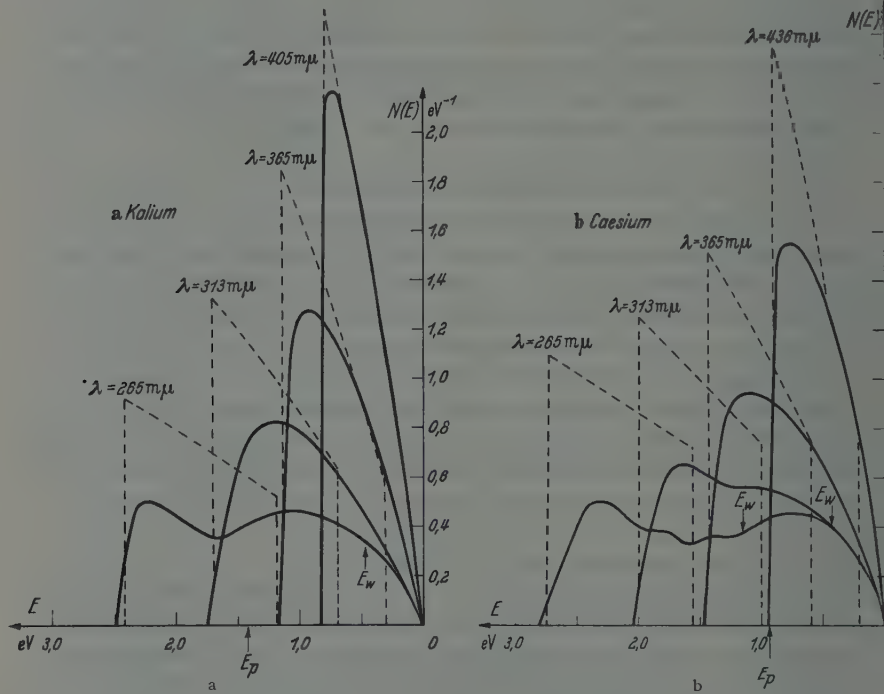


Fig. 5 a u. b. Mit verschiedenen Hg-Spektrallinien bestimmte Energieverteilungen an dicken Kalium- und Caesiumschichten ——— und die theoretisch für dünnste Schichten nach Volumeneffekt berechneten Verteilungen – – – –. E_p = die zur Anregung von Plasmaschwingungen ausreichende Energie. E_W = die beim Oberflächeneffekt der unteren Grenze des Leitungsbandes entsprechende Energie

Ein Versuch, die an dicken Schichten gemessene Energieverteilungen im Sinne des Volumeneffektes zu deuten, hat den Einfluß der Streuprozesse auf die im Abschnitt III.1 für sehr dünne Schichten berechneten Verteilungen entscheidend mit zu berücksichtigen. Da diese Streuprozesse bisher theoretisch nicht exakt erfaßt werden konnten, muß die folgende Deutung auf qualitative Überlegungen beschränkt bleiben.

Wir setzen dabei voraus, daß an genügend dünnen Schichten tatsächlich die in Fig. 5 mit eingezeichneten Verteilungen des Volumeneffektes zu finden sind. Man ersieht dann aus Fig. 5, daß die Form einer an dicker Schicht beobachteten Verteilung wesentlich durch ihre Lage

relativ zur Energie E_p bestimmt wird. Denn die mit der Energie $E_p = \zeta + h\nu_p - W$ austretenden Elektronen haben im Inneren des Metalles eine Energie, die gerade ausreicht, durch kollektive Wechselwirkung eine Plasmaschwingung anzuregen, wenn sie durch den damit verbundenen Energieverlust bis auf die FERMI-Grenze zurückfallen. Langsamere Elektronen jedoch können im Metallinneren nur in individuelle Wechselwirkung mit Einzelelektronen treten und verlieren pro Einzelstoß nur wenig Energie. Der bei Kalium bei $\lambda = 365$ mμ und bei Caesium bei $\lambda = 436$ mμ auftretende relative Mangel an schnellsten Elektronen wäre daher auf die Zunahme dieser Wechselwirkung mit ansteigender Energie zurückzuführen. Die Elektronen dagegen, die mit einer über E_p liegenden Energie austreten, unterliegen im Metallinneren der wesentlich stärkeren kollektiven Plasmawechselwirkung. Da nach erfolgter Wechselwirkung die verbleibende Restenergie des Elektrons zum Austritt aus dem Metall nicht mehr ausreicht, können in diesem Energiebereich nur solche Elektronen austreten, die diese Wechselwirkung nicht erfahren haben. Sie müssen also praktisch aus der obersten Atomlage des Metalles kommen (freie Weglänge ~4 Å). Dann ist aber auch die Wechselwirkung durch Einzelstöße (freie Weglänge 50 bis 60 Å) zu vernachlässigen und die bei Kalium für $\lambda = 265$ mμ und bei Caesium für $\lambda = 265$ und 313 mμ im schnellsten Teil beobachtete Ähnlichkeit der an dicken Schichten gemessenen Energieverteilungen mit der jeweiligen theoretischen Verteilung für dünnste Schichten wird verständlich.

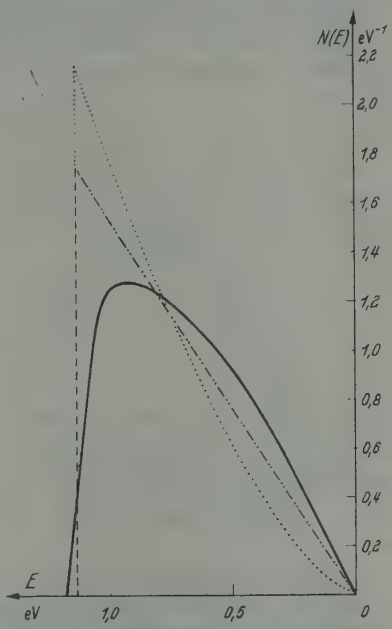


Fig. 6. Vergleich der Energieverteilung dicker Kaliumschichten bei $\lambda = 365$ mμ mit den theoretischen Kurven des Oberflächeneffektes am Kastenpotential ·····.·· und am Bildkraftpotential — ·· — ·· —

Die bei diesen Energieverteilungen auftretende Anhäufung langsamer Elektronen unterhalb E_p läßt sich nun als eine Sekundärelektronenemission verstehen, die von den lichtelektrisch angeregten Elektronen als Primärelektronen ausgelöst wird. Denn aus dem Weglängenverhältnis für kollektive und Einzelwechselwirkung 4 Å zu 50 Å ergibt sich, daß etwa 10% der Primärelektronen Gelegenheit zur individuellen Wechselwirkung durch Einzelstoß haben, obwohl ihre Energie zur

Plasmaanregung ausreicht. Durch diese Einzelstöße kann die Energie des Primärelektrons unter die Anregungsgrenze des Plasmas gesenkt werden und eventuell ein zweites Elektron die zum Austritt notwendige Energie erhalten. Diese langsameren Elektronen können dann wegen ihrer zu geringen Energie keine Plasmawechselwirkung mehr ausüben und daher aus einer größeren, nur durch die freie Weglänge für individuelle Wechselwirkung begrenzten Metalltiefe austreten. Aus dem größeren, für die Emission langsamer Elektronen nutzbaren Metallvolumen ergibt sich dann deren relativ große Häufigkeit.

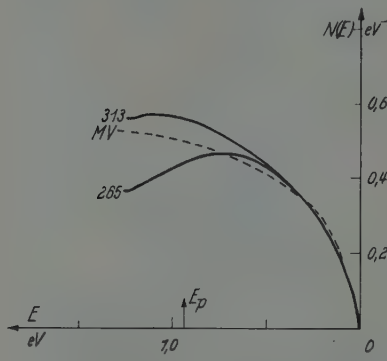


Fig. 7. Vergleich des langsamen Teiles der Energieverteilung aus Caesium bei $\lambda = 313$ und 265 mμ mit der Maxwell-Verteilung der Sekundärelektronen – – – –

Durch diese Überlegungen wird auch verständlich, daß sich im langsamen Teil der im kurzwelligeren UV aufgenommenen Energieverteilungen die untere Grenze des Leitungsbandes nicht abzeichnen kann. Denn die Verteilung der mit einer bei E_W liegenden Energie austretenden Elektronen kann nicht mehr allein durch den Akt der Lichtabsorption bestimmt werden, sondern wird wesentlich durch Streuprozesse mitbestimmt, die, wie schon erwähnt, dem Vorgang der Sekundärelektronenemission weitgehend gleichen.

Diese Deutung legt es nahe, den langsamsten Teil dieser lichtelektrischen Energieverteilung mit jener Energieverteilung der Sekundärelektronen zu vergleichen, die bei Beschuß mit schnelleren Primärelektronen erhalten wurde. Nach Messungen von Kollath [*17*] gleicht die Verteilung der Sekundärelektronen aus Caesium-Aufdampfschichten bei Primärenergien von einigen 100 V weitgehend einer Maxwell-Verteilung ($E^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-E}$), deren Maximum bei 1,75 eV liegt. Daher wird die diese Verteilung darstellende Kurve (----) in Fig. 7 mit dem langsamen Teil der lichtelektrischen Energieverteilung bei Caesium für $\lambda = 313$ und 265 mμ (———) zu vergleichen sein. Die gute Übereinstimmung bestätigt die aus der Theorie des Volumeneffektes folgende Auffassung, nach der die im kurzwelligeren UV mit kleineren Energien emittierten Elektronen nicht mehr als Photoelektronen im eigentlichen Sinne, sondern als durch Zwischenprozesse ausgelöste Sekundärelektronen angesprochen werden müssen.

2. Die Schichtdickenabhängigkeit der Energieverteilung. Durch die exponentielle Zunahme des elektrischen Schichtwiderstandes mit abnehmender Schichtdicke (vgl. [*29*]) ergibt sich eine untere Grenze für

die Metalldicke auf Glas, bei der noch einwandfreie Energieverteilungsmessungen möglich sind.

Denn die gemessene Gegenspannung U_a wird zwischen die Platinkontakte auf der Glasküvette und die Anodenkugel gelegt. Für die Energieverteilung maßgeblich ist aber das Potential zwischen der Anodenkugel und der Alkalioberfläche am Orte des Lichtfleckes, der etwa 2 mm von den Platinkontakten entfernt zwischen diesen liegt. Die von den Kontakten zum Ort der Emission nachfließenden Elektronen erzeugen innerhalb der Schicht einen Spannungsabfall. Dadurch erhält der Emissionsort ein etwas positiveres Potential als die Kontakte und die von den Photoelektronen auf dem Weg zur Anode zu überwindende Gegenspannung liegt um $I \cdot R$ (I = Photostrom, R = Schichtwiderstand) unter der von außen angelegten und gemessenen Spannung.

Die dadurch bedingte Korrektur der Gegenspannung kommt bei Photoströmen der Größenordnung 10^{-9} Amp erst für Schichtwiderstände $< 10^7\,\Omega$ unter die Meßgenauigkeit der Gegenspannung. Dieser Widerstandswert wird zwar bei fortlaufendem Aufdampfen schon bei einer Dicke von etwa 1 Atomlage erreicht. Bei Kalium ist aber eine Schicht unter 8 Atomlagen nicht stabil, sondern reißt auch bei der Temperatur der flüssigen Luft innerhalb der zur Aufnahme der Stromspannungskurve erforderlichen Zeit unter Tröpfchenbildung auf, wodurch sich ihr Widerstand über die zulässige Grenze erhöht. Der Schichtwiderstand ließ sich mit der hier verwendeten Meßzelle nicht mit jener Genauigkeit bestimmen, die für die Berechnung der Korrektur der Gegenspannung erforderlich war. Überdies mußte angenommen werden, daß der dann längs der Schicht auftretende Spannungsabfall die Bahnen der ausgetretenen Elektronen beeinflußt und dadurch die Verteilungsmessung verfälscht.

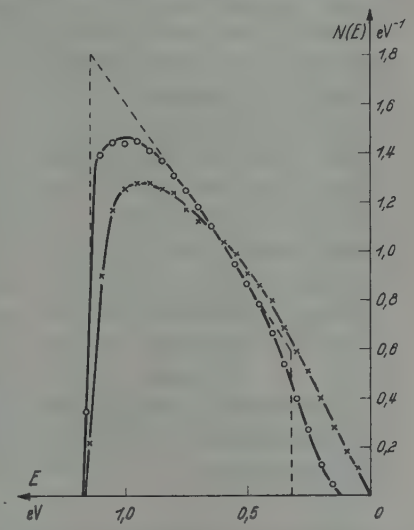


Fig. 8. Dickenabhängigkeit der Energieverteilung bei Kalium mit $\lambda = 365\,m\mu$. —o—o—o— 8 Atomlagen dicke Schichten. —×—×—×— 40 Atomlagen und dickere Schichten (Radius der Meßpunkte gleich dem mittleren Meßfehler). ———— Theoretische Verteilung des Volumeffektes bei dünnen Schichten

Damit wird eine exakte Untersuchung der Dickenabhängigkeit der Energieverteilung bei Kalium für Wellenlängen unter $\lambda = 334\,m\mu$ unmöglich, da dort der Photostrom und damit die Energieverteilung schon bei Dicken unter 8 Atomlagen unveränderliche Werte annimmt (vgl. Thomas [*34*]).

Eine einwandfreie Dickenabhängigkeit der Energieverteilung wurde bei Einstrahlen der Wellenlänge $\lambda = 365\,m\mu$ beim Übergang von 8 zu etwa 40 Atomlagen dicken Kaliumschichten beobachtet. Die an der dünnen Schicht erhaltene Verteilung stimmt nach Fig. 8 sehr gut mit der theoretisch für den Volumeneffekt berechneten überein. Der etwas

flachere Verlauf an der unteren Anregungsgrenze kann durch Elektronen hervorgerufen worden sein, die in Richtung der Schichtebene angeregt und dann durch die hier allein mögliche individuelle Wechselwirkung aus der Schichtoberfläche herausgestreut wurden. Er kann andererseits auch durch Verschmierung der unteren Anregungsgrenze infolge Gitterfehlern verursacht sein. Nach Formel (3) berechnet, bewirkt eine Vergrößerung der Gitterkonstanten um 1% eine Senkung der Anregungsgrenze ε_0 um etwa 0,7 eV. Gitterstörungen dieser Art und Größenordnung sind aber bei Metallschichten, die auf einer tiefgekühlten Unterlage aufgebaut wurden, durchaus zu erwarten. Der Schichtdickenbereich, in dem der Übergang zur Verteilung des massiven Metalles erfolgt, entspricht auch gut den über die Streuprozesse entwickelten Vorstellungen. Die mit einer Energie zwischen 0,5 und 1,0 eV austretenden Elektronen haben für die Wechselwirkung durch Einzelstöße theoretisch eine freie Weglänge von etwa 70 bis 60 Å, das sind 13 bis 11 Atomlagen. Damit stimmt überein, daß bei 8 Atomlagen Dicke eine von Streuprozessen praktisch unbeeinflußte Verteilung gefunden wird.

Für die Wellenlänge $\lambda = 405$ mμ, bei der die Austrittstiefe der Photoelektronen nach den Messungen von Thomas 60 Atomlagen beträgt, bleibt, wie man aus Fig. 5a ersehen kann, die Dickenabhängigkeit der Verteilung unter der Meßgenauigkeit. Denn hier sind die Unterschiede zwischen der theoretisch für dünnste Schichten berechneten und experimentell an dicken Schichten bestimmten Verteilung zu gering.

Bei den dünnsten Caesiumschichten waren die experimentellen Schwierigkeiten einerseits geringer als beim Kalium. Denn wegen des besseren Haftvermögens des Caesiums an Glas waren die Schichten von etwa 2 Atomlagen an schon stabil und ihr elektrischer Widerstand lag unter dem oben genannten zulässigen Höchstwert, so daß dadurch keine Verfälschung der Verteilung zu befürchten war. Andererseits aber wurde der Photostrom und die Energieverteilung bei Einstrahlen der Wellenlängen $\lambda = 365$, 405 oder 436 mμ schon bei Schichtdicken von 1,5, 2, bzw. 3 Atomlagen dickenunabhängig. Offenbar hängt dies mit dem niedrigen Wert der Anregungsenergie des Plasmas im Caesium zusammen. Die an Schichten unter 3 Atomlagen gemessenen Verteilungen waren nur schlecht reproduzierbar und zeigten eine Verbreiterung von etwa 0,2 eV, die auf Flecken niedriger Austrittsarbeit hindeuten. Vielfach war auch die Lage der häufigsten Energie zu niedrigeren Werten verschoben, so daß die Verteilungen ähnlich denen waren, die an Schichten beobachtet werden, die durch stundenlanges Stehenlassen oder kurzzeitiges Verschlechtern des Vakuums durch Adsorptionsschichten oberflächlich verunreinigt sind. Offenbar bedeckt das Caesium bei diesen Dicken infolge des statistischen Auftreffens der Metallatome beim

Aufdampfvorgang die Glasunterlage noch nicht so vollständig und gleichmäßig, daß alle störenden Einflüsse von dorther ausgeschaltet sind. Auf diesen Einfluß der Unterlage ist wohl auch die an dünnsten Schichten des Caesiums beobachtete Abhängigkeit der Energieverteilung von der Lage des Lichtvektors zur Einfallsebene zurückzuführen, wie sie in Fig. 9 als Beispiel für die Wellenlänge $\lambda = 365$ mμ gezeigt wird. Bei Schichtdicken über 6 Atomlagen verschwindet diese Vektorabhängigkeit, und die für parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht erhaltenen Verteilungen sind völlig identisch.

Diese in der Natur der Dinge liegenden Meßschwierigkeiten fallen nun beim Caesium gerade in jenen Bereich geringster Dicken, in dem die Veränderungen der Energieverteilung zu erwarten sind. Daher ist Caesium für die Messung der Dickenabhängigkeit der Energieverteilung ungeeignet.

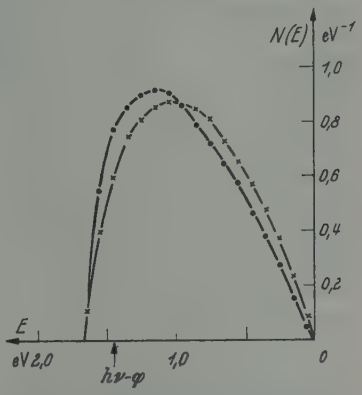


Fig. 9. Energieverteilung an einer 3 Atomlagen dicken Caesiumschicht für Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ mμ, dessen elektrischer Vektor parallel — · — · — oder senkrecht — × — × — × — zur Einfallsebene schwingt

Ein Widerspruch zur Theorie des Volumeneffektes ergibt sich daraus nicht, so daß aus der Gesamtheit der hier mitgeteilten Ergebnisse abschließend die Folgerung gezogen werden kann, daß der Photoeffekt der Alkalimetalle Kalium und Caesium in überwiegendem Maße ein Volumeneffekt ist.

Herrn Professor Dr. H. Mayer danke ich herzlich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die durch Bereitstellen von Apparaten und Mitteln gewährte Unterstützung. Ebenso den Institutskollegen für ihr stetes Interesse und viele fruchtbare Diskussionen.

Literatur

[1] Apker, L., E. Taft and J. Dickey: Phys. Rev. **73**, 46 (1948). — [2] Bardeen, J.: Phys. Rev. **49**, 653 (1936). — [3] Brady, J.: Phys. Rev. **46**, 768 (1934). — [4] Dickey, J.: Phys. Rev. **81**, 612 (1951). — [5] Dubridge, L.: Phys. Rev. **43**, 727 (1933). — [6] Fan, H.: Phys. Rev. **68**, 43 (1945). — [7] Fröhlich, H.: Ann. Phys. (5) **7**, 103 (1930). — [8] Fröhlich, H.: Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1936. — [9] Fry, T., and H. Ives: Phys. Rev. **32**, 44 (1928). — [10] Henshaw, C.: Phys. Rev. **52**, 854 (1937). — [11] Herold, F.: Ann. Phys. (4) **85**, 587 (1928). — [12] Hill, A.: Phys. Rev. **53**, 184 (1938). — [13] Hinteregger, H.: Phys. Rev. **96**, 538 (1954). — [14] Housten, W.: Phys. Rev. **52**, 1047 (1937). — [15] Ives, H., and H. Briggs: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 238, 247 (1936). — [16] Ives, H., and H. Briggs: J. Opt. Soc. Amer. **27**, 395 (1937). — [17] Kollath, R.: Ann. Phys. (6) **1**, 357 (1947). — [18] Lang, G.: Ann. Phys. (5) **16**, 781 (1933). —

[19] Lovell, A.C.B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **157**, 311 (1936). — [20] Lukirsky, P.: Z. Physik **22**, 355 (1924). — [21] Lukirsky, P., u. S. Prilezaev: Z. Physik **49**, 236 (1928). — [22] Mayer, H.: Z. Physik **105**, 725 (1937). — [23] Mayer, H.: Ann. Phys. (5) **29**, 129 (1937). — [24] Mayer, H.: Ann. Phys. (5) **33**, 419 (1938). — [25] Mayer, H.: Z. Physik **115**, 729 (1940). — [26] Mayer, H., u. H. Thomas: Z. Physik **147**, 419 (1957). — [27] Mitchell, K.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **153**, 526 (1936). — [28] Mitchell, K.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **146**, 442 (1934). — [29] Nossek, R.: Z. Physik **142**, 321 (1955). — [30] Overhage, F.: Phys. Rev. **52**, 1039 (1937). — [31] Rudberg, E.: Phys. Rev. **48**, 811 (1935). — [32] Simon, F., u. E. Vohsen: Z. phys. Chem., Abt. A **133**, 165 (1928). — [33] Tamm, I., u. S. Schubin: Z. Physik **68**, 97 (1931). — [34] Thomas, H.: Z. Physik **147**, 395 (1957). — [35] Walker, C., and G. Weissler: Phys. Rev. **97**, 1178 (1955). — [36] Wasser, E.: Phys. Z. Sowjet. **5**, 645 (1934). — [37] Wasser, E.: Phys. Z. Sowjet. **7**, 532 (1935). — [38] Wolff, P.: Phys. Rev. **95**, 56 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 465—480 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal

Optische Untersuchungen an Kaliumschichten atomarer Dicke*

Von

Adolf-Werner Elbel

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1956)

Es wurden Messungen der optischen Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke durchgeführt an dünnsten Kaliumschichten, während sie im Hochvakuum von besser als 10^{-8} Torr auf einem gekühlten Glasträger entstanden. Die empfindliche Methode gestattet quantitative Aussagen schon bei Bedeckungen von weniger als einer Atomlage. Die Ergebnisse sind gleichzeitig aufgenommenen Meßkurven des äußeren lichtelektrischen Effektes der Schichten gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß es nicht möglich ist, mit sichtbarem Licht im Dickenbereich um eine bis zwei Atomlagen auftretende Besonderheiten des Photoeffektes durch einen entsprechenden Verlauf der Absorption zu deuten. Das optische Verhalten ist vielmehr im wesentlichen das auf Grund der Metalloptik erwartete. Aus den Messungen kann das Absorptionsprodukt der dünnsten Schichten für einige Wellenlängen bestimmt werden. Die Werte stimmen gut mit denen für das massive Kalium überein, sofern im Rahmen der Schichtdickenbestimmung der offenbar bisher einzige Literaturmeßwert für den Ionisierungsfaktor von Kalium auf glühendem Platin verwendet wird.

I. Einleitung

Bei der Untersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes der Alkalimetalle wurden von zahlreichen Autoren Anomalien beobachtet, die in die Literatur hauptsächlich als „spektrale" oder „vektorielle Selektivität" eingegangen sind. Als eine der Möglichkeiten zur Erklärung dieser lichtelektrischen Anomalien ist sehr oft diejenige gleichlaufender Selektivitäten in dem optischen Verhalten des Metalles diskutiert worden [*24*]. Eine Durchsicht der vorliegenden Literatur macht deutlich, daß eine Entscheidung immer noch aussteht und daß eine solche nur durch eine möglichst genaue Bestimmung der optischen Eigenschaften dünnster Alkalischichten wird erbracht werden können. In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß bei geeigneter Versuchsführung eine quantitative optische Messung auch noch an solchen Schichten möglich ist, die weniger Atome enthalten, als zur Bildung einer einzigen vollständigen Atomlage auf dem Schichtträger erforderlich ist.

Die zum lichtoptischen Verhalten des Kaliums vorliegenden Veröffentlichungen stammen im wesentlichen aus drei Arbeitsrichtungen. Es

* Herrn Professor Dr. S. Valentiner zum 80. Geburtstag.

sind 1. Arbeiten über die optischen Konstanten des Metalles im allgemeinen, 2. solche zur Deutung der genannten Selektivitäten des lichtelektrischen Effektes, am massiven Kalium wie auch an dünnen Kaliumschichten und 3. speziellere Arbeiten über die Lichtabsorption durch einzelne adsorbierte Kaliumatome auf dielektrischen oder metallischen Trägern.

Die frühesten Arbeiten aus der ersten Gruppe (DRUDE [*4*], DUNCAN und DUNCAN [*5*]) waren weitgehend an der mit den Mitteln der damaligen Experimentiertechnik nicht überwindbaren Schwierigkeit gescheitert, über eine genügend lange Meßzeit hinweg eine reine unveränderte Oberfläche zu behalten.

Die vorangeschrittene Vakuumtechnik machte es WOOD [*27*, *28*] möglich, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Er wies nach, daß dünne Kaliumschichten, die im Sichtbaren schon undurchsichtig sind, das Ultraviolette von etwa $\lambda = 315$ mμ an bis hinunter zu mindestens 50 mμ um einige Zehnerpotenzen besser hindurchlassen, ja daß sie in diesem Gebiet optische Merkmale nichtmetallischer Schichten zeigen. Der von IVES und BRIGGS [*12*] gemessene Verlauf der optischen Konstanten n und k stützt diese Ergebnisse in sehr schöner Weise*.

Theoretische Arbeiten von ZEHNER [*29*] und KRONIG [*14*] konnten den gemessenen Verlauf der optischen Konstanten aus der Annahme nahezu freier Elektronen heraus deuten. Die in ihren Arbeiten verbleibende quantitative Unstimmigkeit, daß die jeweils kleinere der beiden Größen n und k und damit das Absorptionsprodukt (nk) um einen Faktor 10 zu klein heraus kam, konnten BUTCHER [*3*] und SCHOPPER [*23*] auf sehr verschiedenen Wegen beseitigen.

In weiteren Arbeiten sind die oben unter 2. und 3. genannten Gesichtspunkte vielfach miteinander verknüpft. Kritische Darstellungen finden sich bereits in den zusammenfassenden Arbeiten von SUHRMANN [*24*] und DE BOER [*1*], deren Verfasser sich auf eigene Untersuchungen stützen konnten. Hier sollen als Beispiele nur jene Arbeiten herausgegriffen werden, die für die zur Problemstellung der vorliegenden Arbeit führenden Gesichtspunkte ganz besonders kennzeichnend erscheinen.

FLEISCHMANN [*7*] hatte gefunden, daß die Lichtabsorption durch eine dünne** auf Quarzglas bei Zimmertemperatur kondensierte Kaliumschicht für beide Schwingungskomponenten des Lichtes verschieden

* PARIS [*21*] und BOLLE [*2*] erhielten kürzlich denselben Verlauf nach einem anderen Meßverfahren.

** Die Dicke der Schichten ist in der Arbeit nicht ausdrücklich angegeben. Aus der Bemerkung, daß die Schichten bei geeigneter Beleuchtung sichtbar waren, muß in Verbindung mit eigenen Erfahrungen geschlossen werden, daß sie dicker als etwa 75 Å gewesen sind.

verläuft und für die senkrecht zur Oberfläche schwingende $\mathfrak{E}$-Komponente selektiv ist mit einem Maximum bei etwa $\lambda = 390$ mμ, also an der Stelle, bei der der selektive Photoeffekt ebenfalls ein Maximum zeigt. Das wurde als unmittelbare Stütze des von GUDDEN und POHL [*22*] stammenden Gedankens angesehen, daß man beim selektiven Photoeffekt lediglich auf elektrischem Wege das optische Absorptionsspektrum adsorbierter Atome oder Moleküle messe.

FRY [*9*] stellte sich demgegenüber ganz auf die Grundlage der MAXWELLschen Metalloptik und machte in theoretischen Überlegungen, die durch entsprechende Experimente gestützt wurden (IVES und FRY [*11*]), darauf aufmerksam, daß die Lichtabsorption in einer dünnen Schicht nicht eine nur durch deren Eigenschaften gegebene Größe ist, sondern auch wesentlich mitbestimmt wird von den beiden an die Schicht grenzenden Medien (im allgemeinen Schichtträger und Luft bzw. Vakuum). Die infolge Überlagerung von eingestrahlter und reflektierter Welle an der Stelle der dünnen Schicht herrschende mittlere Energiedichte W erweist sich über die optischen Konstanten der drei beteiligten Medien als abhängig vom Einfallswinkel und Azimut sowie der Wellenlänge des Lichtes. Da nach MAXWELL die absorbierte Lichtenergie proportional zu W ist, gelangte FRY in seiner Arbeit zu einer in vielen Fällen zutreffenden Deutung der vielfältigen Selektivitäten im lichtelektrischen Effekt und in der Lichtabsorption bei den Alkalimetallen.

Die Vermutung, daß die Unterlage für das Entstehen der Selektivitäten wichtig ist, wird nach einer etwas anderen Richtung noch gestützt durch Experimente von SUHRMANN [*24*] und KLUGE [*13*]: Gewollte oder nichtgewollte Zwischenschichten zwischen dem Träger und dem Alkalimetall geben zu oftmals reproduzierbaren Selektivitäten Anlaß.

Den vorgenannten GUDDEN-POHLschen Gedanken hat DE BOER [*1*] näher ausgeführt. Er zeigt, daß man zu einer von der „metallischen" verschiedenen Lichtabsorption und zwanglos zu Selektivitäten in dieser Absorption gelangt, wenn man einzeln an der reinen Trägeroberfläche adsorbierte Atome annimmt, deren charakteristische Absorptionsfrequenzen durch den Einfluß der Adsorption verändert sind. Das FRANCK-CONDON-Prinzip zwingt zu der Auswahlregel, daß nur Licht mit einer $\mathfrak{E}$-Komponente senkrecht zur Oberfläche absorbiert werden kann. Interessant ist dabei wieder, daß FRÖHLICH [*8*] auf wellenmechanischem Wege zu der gleichen Auswahlregel für die Lichtabsorption in einer monoatomaren Schicht adsorbierter Atome gelangt, indem er nicht vom freien Einzelatom, sondern vom „dreidimensionalen" Metall den Übergang zur monoatomaren Bedeckung ausführt.

Gegen jede der skizzierten Betrachtungsweisen mußten, wie man aus den zusammenfassenden Darstellungen ersehen kann, Bedenken erhoben werden. Daher schien weiteres Material über den Zusammenhang

zwischen optischem und lichtelektrischem Verhalten der Alkalimetalle erwünscht. Bei der Gewinnung desselben war wegen der hohen Empfindlichkeit der Alkalimetalle die Forderung nach möglichst guten und erfaßbaren Herstellungs- und Beobachtungsbedingungen zu erfüllen.

Derartige Untersuchungen, von H. MAYER [*16*] eingeleitet und von H. THOMAS [*25*] fortgesetzt, brachten dabei im Dickenbereich um eine Atomlage herum Besonderheiten im Verlauf des lichtelektrischen Effektes zutage. Bei Einstrahlung ultravioletten Lichtes nimmt der Photostrom proportional mit der Schichtdicke zu; bei Annäherung an die Grenzwellenlänge — d.h. bei Meßlicht zwischen etwa $\lambda = 400$ und 550 mμ — tritt ein mehr und mehr ausgeprägtes Maximum des Photostromes bei etwa einer bis zwei Atomlagen Dicke auf*.

Zur Erfassung des optischen Verhaltens dieser dünnsten Schichten reichte jedoch die Empfindlichkeit der von THOMAS benutzten herkömmlichen Methode für genügend genaue Messungen nicht aus. In der vorliegenden Arbeit ist daher eine neue Methode verwendet worden.

II. Die Meßanordnung

Zur Messung optischer Eigenschaften dünnster Metallschichten stehen zwei grundsätzliche Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Aufdampfen einer Schicht bestimmter Dicke, anschließend optische Messung für verschiedene Wellenlängen bei unveränderter Dicke,
2. fortlaufendes Aufdampfen einer Schicht, gleichzeitig optische Messung bei kontinuierlich sich ändernder Dicke.

Angesichts der Empfindlichkeit der extrem dünnen Kaliumschichten gegen äußere Einflüsse wurde in der vorliegenden Arbeit das zweite Verfahren gewählt.

Um die optischen Konstanten einer dünnen Metallschicht zu bestimmen, benötigt man im allgemeinen mehrere Meßgrößen über Intensitäten, Phasen oder den Polarisationszustand des Lichtes. Das vorliegende Problem machte eine Beschränkung auf Intensitätsmessungen notwendig. Zur Bestimmung des Absorptionsproduktes (nk) allerdünnster Schichten genügt dann die Messung einer einzigen Intensitätsgröße, etwa der Durchlässigkeit, sofern die Schichtdicke bekannt ist. WOLTER [*26*] hat nämlich als erster darauf hingewiesen, daß man aus den strengen Formeln der Metalloptik für kleinste Schichtdicken Näherungen bekommen kann, innerhalb deren Geltungsbereich die verschiedenen Intensitätsmeßgrößen nicht mehr unabhängig voneinander sind. Das allein noch bestimmbare Produkt (nkd) ist dann schon aus einer Messung der Durchlässigkeit der Schicht berechenbar. Bei bekanntem d folgt sofort das Absorptionsprodukt (nk).

* Erst von einer Schichtdicke von 15 bis 20 Atomlagen an werden die Schichten dem Auge als ein Hauch sichtbar.

Es wurde daher eine Meßapparatur aufgebaut, die es gestattete, Kaliumschichten kontinuierlich sehr langsam auf einem durchsichtigen gekühlten Schichtträger aufzubauen, während ihres „Wachstums" die optische Durchlässigkeit bei senkrechtem Lichteinfall zu messen und schließlich ihre Schichtdicke zu bestimmen. Über diese Dickenmessung wird besonders zu reden sein.

Fig. 1 zeigt die Meßzelle aus Duranglas. Aus einem Kalium-Atomstrahl-Ofen fiel der geeignet ausgeblendete Atomstrahl auf den mit

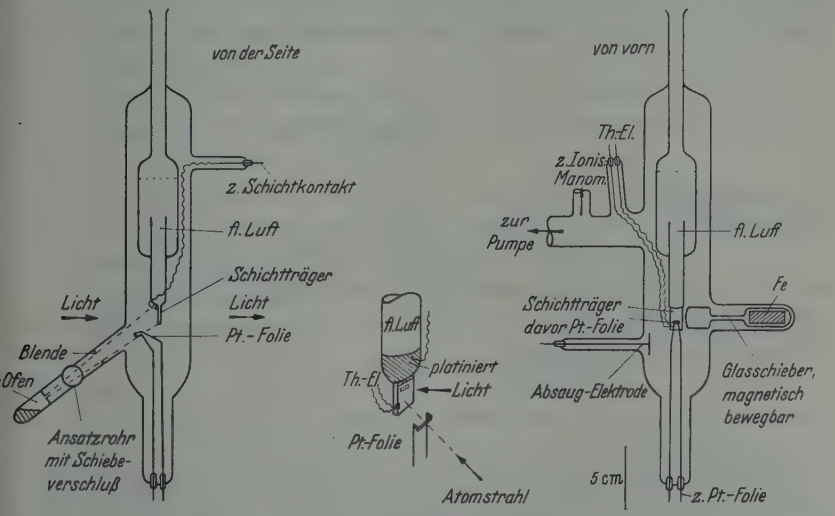


Fig. 1. Skizze der Meßzelle

flüssiger Luft gekühlten Schichtträger. Durch von außen magnetisch zu betätigende Schieber konnte der Atomstrahl gesperrt werden. Die Stärke des Atomstrahls (Atome je cm^2 und sec) wurde mittels einer elektrisch glühbaren Pt-Folie nach dem LANGMUIR-TAYLOR-Verfahren gemessen.

Bei einem Teil der Messungen war um den Schichtträger herum noch ein ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlter Molybdän-Zylinder angebracht, der gleichzeitig als Absaugelektrode für die Messung des lichtelektrischen Effektes der Aufdampfschichten diente. Bei den übrigen Messungen diente eine Nickelscheibe als Elektrode. Der Schichtträger wurde vor Einbau in die Meßzelle feuerpoliert. Seine Temperatur wurde mit einem Pt—Ni-Thermoelement kontrolliert. Als Zuführungselektrode diente ein Belag aus Glanzplatin, der mitbedampft wurde.

Die Herstellung der Aufdampfschichten und die optischen Messungen mußten bei einem Vakuum von besser als 10^{-8} Torr durchgeführt werden, um trotz der sehr geringen Aufdampfgeschwindigkeit (1 Atomlage in

2 bis 5 min) die Zahl der auf den Schichtträger auftreffenden Restgasmoleküle klein zu halten gegen die Zahl der Kaliumatome.

Das Hochvakuum wurde durch eine Hg-Diffusionspumpe hergestellt, die über zwei Ausfrierfallen an die Apparatur angeblasen war. In einer der beiden befand sich aktivierte Adsorptionskohle. Zusammen mit der gesamten Meßzelle wurde diese gründlich ausgeheizt. Nach Einkühlen der Kohle mit flüssiger Luft wurde ein Vakuum von einigen 10^{-9} Torr erreicht und bei laufender Diffusionspumpe während der Messungen über lange Zeit hinweg aufrecht erhalten. Auch während der Ruhestunden über Nacht sank das Vakuum nicht unter 10^{-7} Torr.

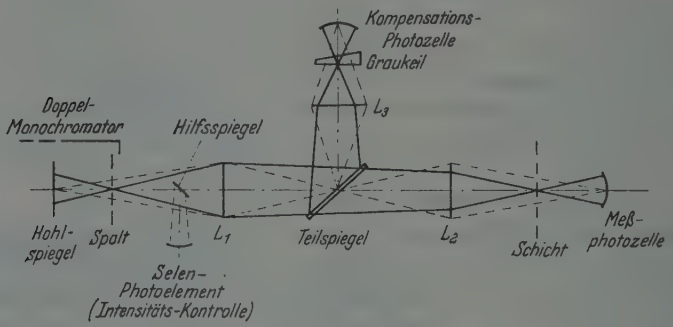


Fig. 2. Skizze der optischen Anordnung

Für die optischen Messungen mußte eine empfindliche Differentialmethode verwendet werden (s. auch MAYER [*16*]). Denn eine Abschätzung mit den optischen Konstanten des massiven Metalles ließ erwarten, daß die Verminderung der Durchlässigkeit des leeren Schichtträgers durch einatomare Kaliumschichten nur wenige Promille betragen würde.

Die von einem LEISS-Spiegel-Doppelmonochromator mit sehr konstanter Lichtquelle kommende Strahlung (Fig. 2) wird mittels eines halbdurchlässigen Planspiegels in zwei Teilbündel zerlegt. Das hindurchgehende Teilbündel fällt auf die auszumessende Schicht. Mittels der Quarzlinsen L_1 und L_3 wird es durch die Meßzelle hindurch so auf eine erste Meß-Photozelle gelenkt, daß der Ausgangsspalt des Monochromators auf die Schicht abgebildet ist. Das reflektierte Teilbündel, in dessen Strahlengang zwei Linsen L_1 und L_3 für die Abbildung des Ausgangsspaltes auf einen Graukeil sorgen, fällt auf eine zweite, die sog. Kompensationsphotozelle. Beide Photozellen sind gegeneinander geschaltet. Die Photoströme werden durch ihren an einem hohen Widerstand erzeugten Spannungsabfall mit einem Quadranten-Elektrometer nach PASCHEN gemessen. Vollständige Kompensation dieser beiden Ströme und damit ein Ausschlag Null des Elektrometers wird für den Ausgangszustand des noch nicht mit Metallatomen bedeckten Schichtträgers

mittels des Graukeils eingestellt, dessen Durchlässigkeit durch Drehung variiert werden kann.

Ändert sich nun durch Aufdampfen von Metallatomen auf den Schichtträger die Durchlässigkeit für das erste Teilbündel vom Ausgangswert D_0 auf den Wert D, so ist der als Elektrometerausschlag gemessene Spannungsabfall ein Maß für die Durchlässigkeitsänderung $D_0 - D$. Aus ihr gewinnt man die relative Durchlässigkeitsänderung $(D_0 - D)/D_0$ und damit auch ein Maß für die optische Absorption in der entstandenen Schicht, solange die Änderung des Reflexionsvermögens des Schichtträgers durch die aufgebrachten Metallatome relativ klein ist und darüber hinaus monoton erfolgt, was in dem Dickenbereich um eine Atomlage herum zutrifft, der ja in dieser Arbeit wesentlich interessiert.

Zur Intensitätskontrolle konnte ein Teil des Meßlichtes auf ein Photoelement hin abgezweigt werden.

Bei Benutzung der höchsten Empfindlichkeitsstufe der Meßapparatur konnten mit dieser Kompensationsanordnung relative Durchlässigkeitsänderungen von $2 \cdot 10^{-5}$ je Skt. beobachtet werden.

Ein zweiter Meßkreis mit einem gleichartigen Elektrometer war für die Messung des lichtelektrischen Stromes aus der Kaliumschicht vorgesehen. Auch diese Messung wurde — gleichzeitig mit der optischen — während des Entstehens der Schicht vorgenommen.

Zur Schichtdickenbestimmung sollen noch ein paar Worte gesagt werden: Von den auf die glühende Platinfolie auftreffenden K-Atomen wird ein Bruchteil f ionisiert. Man saugt die Ionen in einem elektrischen Felde ab und mißt den Strom mit einem Galvanometer. Aus der bekannten Fläche der Folie und den geometrischen Beziehungen zwischen ihr, dem Atomstrahlofen und dem Schichtträger kann man die Zahl der auf diesen je cm² und sec auftreffenden Atome errechnen. Bleibt diese konstant, wofür man durch Aufrechterhaltung der Temperatur des Atomstrahlofens sorgen kann, dann ergibt sich die Massendicke der Kaliumschicht (Atome je cm²) direkt aus der Aufdampfzeit.

Bei der Auswertung wurde der von MAYER [*15*] unter Zugrundelegung eigener Werte über den Dampfdruck des Kalium bestimmte Ionisierungsfaktor $f = 51\,\%$ zugrunde gelegt*. Da die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Dampfdruckwerte Unterschiede bis zu 100% zeigen, bedarf diese Frage und damit die des Ionisierungskoeffizienten einer neuen experimentellen Bearbeitung, die im hiesigen Institut bereits in Vorbereitung ist. Erst nach Abschluß dieser Untersuchungen können

* *Anmerkung bei der Korrektur:* In einer eben erschienenen Arbeit von DATZ und TAYLOR [J. of Chem. Phys. **25**, 391, (1956)] wird die Ionisierungsausbeute für K-Atome an einer glühenden Pt-Oberfläche bei der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Temperatur der letzteren zu etwa 55% gemessen.

endgültige Werte für die Massendicke angegeben werden. Die in dieser Arbeit gegebenen Zahlenwerte müssen also als vorläufig angesehen werden.

III. Meßergebnisse

Die oben genannte Empfindlichkeit der Meßanordnung von optimal $2 \cdot 10^{-5}$ je Skt. für die relative Durchlässigkeitsänderung ergäbe prinzipiell die Möglichkeit, die optische Absorption von Metallschichten von

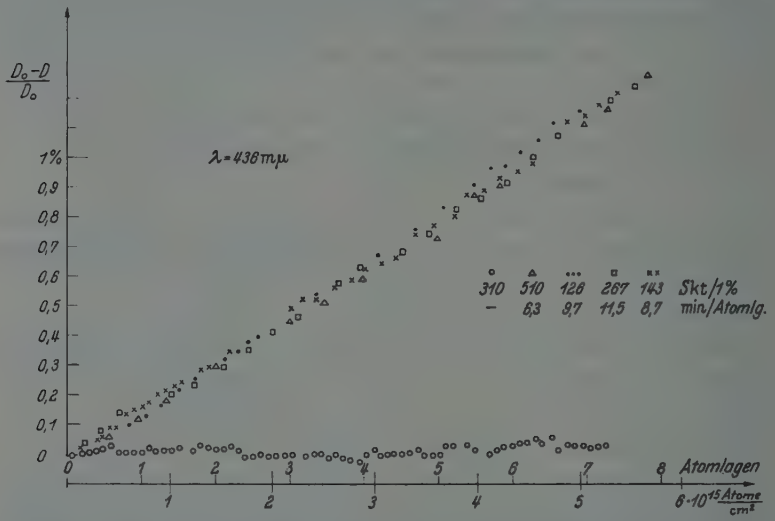


Fig. 3. Verlauf der relativen optischen Durchlässigkeitsänderung mit der Dicke der Kaliumschichten bei $\lambda = 436$ mμ. Vier Messungen mit verschiedener Aufdampfgeschwindigkeit. Ferner Nullpunktsunruhe (o o o o) während der der × × ×-Kurve entsprechenden Aufdampfzeit von etwa 30 min (Trägertemperatur 140° K)

Bedeckungen ab zu verfolgen, die etwa einem Hundertstel einer vollen Monoschicht entsprechen. Praktisch wird diese untere Grenze bis auf etwa $^1/_{20}$ einer Monoschicht heraufgesetzt durch die dieser empfindlichen Meßanordnung eigentümliche Nullpunktsunruhe, deren Ursache nicht im einzelnen diskutiert werden soll.

Diese Nullpunktsunruhe und das Ergebnis von mehreren, mit verschiedener Atomstrahlintensität, d.h. bei verschiedener Geschwindigkeit der Schichtdickenzunahme, durchgeführten Messungen mit der Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ zeigt Fig. 3. Durch sie soll ein Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Messungen, deren Genauigkeit und der Grenze der Empfindlichkeit vermittelt werden. Die Meßgenauigkeit von $(D_0 - D)/D_0$ ergibt sich zu etwa $\pm 5\%$.

Als Abszisse ist in dieser Fig. 3, wie in allen folgenden Darstellungen der optischen Messungen, die Zahl der je cm² auf dem Schichtträger befindlichen Kaliumatome, bzw. die Schichtdicke eingetragen, als Ordinate

die relative Durchlässigkeitsänderung $(D_0 - D)/D_0$. Dieser Quotient steht in sehr einfachem Zusammenhang mit der Größe

$$I_d = \frac{\text{Intensität im Träger hinter der Kaliumschicht}}{\text{Intensität vor Eintritt in die Kaliumschicht}},$$

die in den theoretischen Abhandlungen des vorliegenden Problems auftritt.

Als Folge der Nullpunktsunruhe der Meßeinrichtung ist den Meßkurven stets eine gewisse Welligkeit überlagert. Bei einer Schichtdicke von einer Atomlage ist aber der Meßwert von $(D_0 - D)/D_0$ bereits fünfmal so hoch wie die miteingezeichnete maximale Nullpunktsschwankung

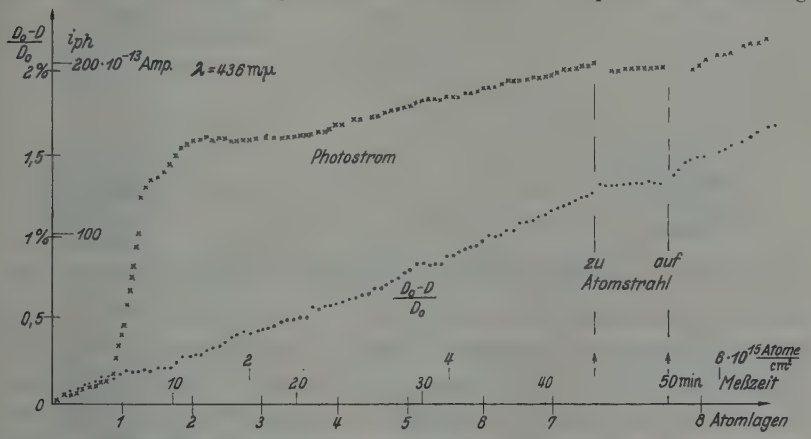


Fig. 4. Relative optische Durchlässigkeitsänderung sowie lichtelektrischer Effekt als Funktionen der Schichtdicke für $\lambda = 436$ mμ. Beide Meßkurven gleichzeitig während des Wachstums der Schicht aufgenommen (Trägertemperatur 140° K)

und sogar 30mal so hoch wie die zu errechnende mittlere quadratische Schwankung.

Fig. 4 stellt das Meßergebnis für die Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 0,17 Atomlagen je min (5,4 min Aufdampfzeit je Atomlage) und einer Temperatur des Schichtträgers von etwa 140° K dar. Die Aufdampfgeschwindigkeit ist so gering gewählt, daß bis zur Massendicke einer Atomlage schon etwa 12 Ablesungen von 30 sec Abstand vorliegen. Zieht man die in der vorigen Figur aufgezeigte Nullpunktsunruhe in Betracht, so können die Meßpunkte als auf einer glatten Kurve liegend angesehen werden, die im Anfang eine Gerade ist. Wird der Aufdampfvorgang unterbrochen („Atomstrahl zu"), dann bleibt die optische Durchlässigkeit erwartungsgemäß konstant. Wird das Aufdampfen fortgesetzt („Atomstrahl auf", Schichtdicke nimmt wieder proportional mit der Zeit zu), dann setzt sich die Kurve, wie zu fordern ist, mit gleicher Steigung fort. Bei der folgenden

Messung, Fig. 5, wurde mit größerer Aufdampfgeschwindigkeit bis zu größerer Schichtdicke aufgedampft. Man erkennt, daß die Steigung der

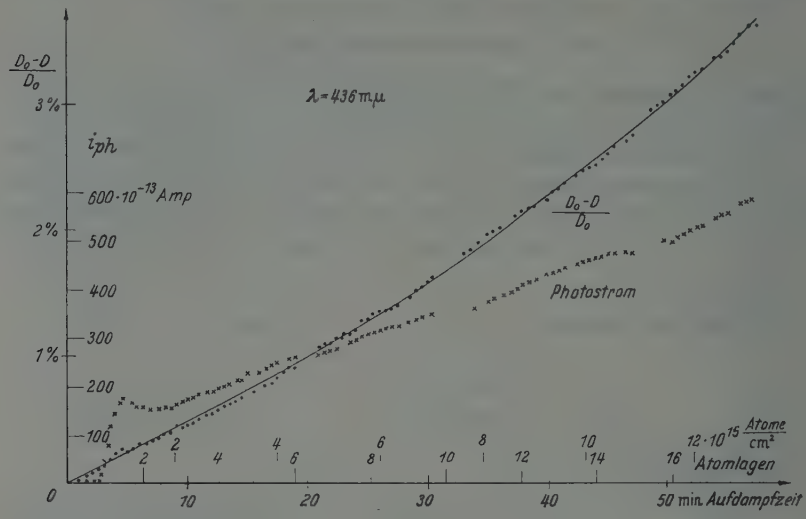


Fig. 5. Messung wie in der vorangehenden Figur, jedoch mit höherer Aufdampfgeschwindigkeit bis zu größeren Schichtdicken

Meßkurve bei größeren Dicken zunimmt. Eine Besonderheit des Verlaufes im Gebiet um eine Atomlage herum tritt nicht auf. In beiden Fig. 4 und 5 ist auch das Ergebnis der gleichzeitig mit der optischen Messung durchgeführten Messung der lichtelektrischen Emission der entstehenden Kaliumschicht eingetragen. Man sieht die schon eingangs erwähnte, in den Messungen von H. THOMAS beobachtete Besonderheit des Verlaufes im Dickenbereich einer oder zwei Atomlagen.

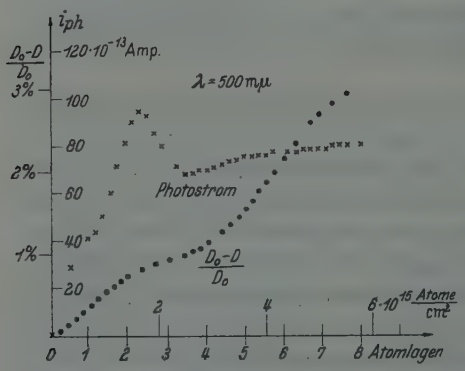


Fig. 6. Messungen wie in Fig. 4, hier für $\lambda = 500\,m\mu$ (Trägertemperatur 140° K)

Aus den beiden Meßbeispielen kann man schon die interessante Folgerung ablesen, daß der auftretende Höchstwert im Verlauf der lichtelektrischen Ausbeute als Funktion der Zahl der auf dem Träger kondensierten Metallatome nicht unmittelbar verknüpft ist mit einer entsprechenden Selektivität der optischen Absorption im gleichen Dickebereich. Die Fig. 6 und 7 zeigen den gleichen Befund noch für Meßlicht

der Wellenlängen $\lambda = 500$ und 546 mμ. Auch hier setzt der lichtelektrische Strom bei einer Bedeckung von etwa 1 Atomlage ein, durchläuft

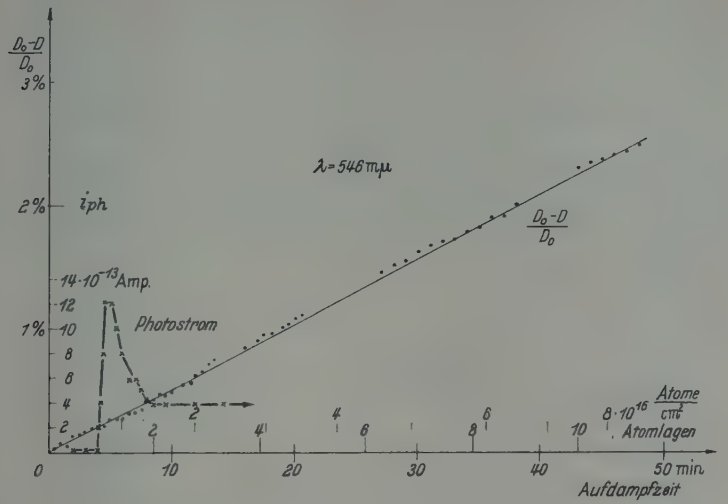


Fig. 7. Messungen wie in Fig. 4, hier für $\lambda = 546$ mμ

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten ein Maximum und steigt dann bei der Messung mit $\lambda = 500$ mμ langsam

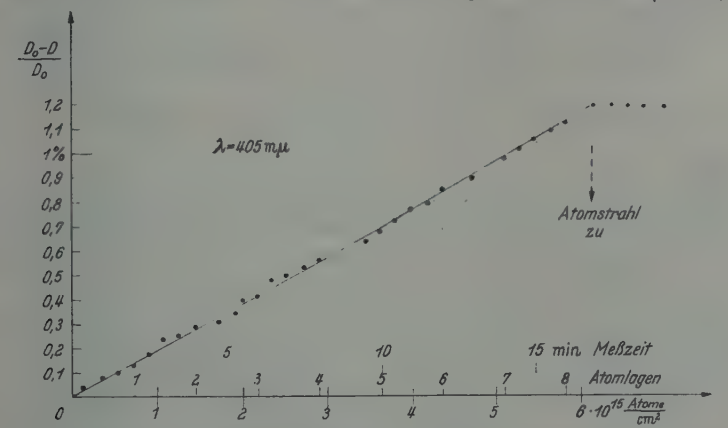


Fig. 8. Relative optische Durchlässigkeitsänderung als Funktion der Schichtdicke für $\lambda = 405$ mμ (Trägertemperatur 140° K)

weiter an, während er bei $\lambda = 546$ weitgehend konstant bleibt. Bei dieser letzten Messung betrug (Nähe der Grenzwellenlänge!) der Elektrometerausschlag durch den Photostrom allerdings nur noch 2 Skalenteile, der Effekt lag also nahe an der Empfindlichkeitsgrenze der Meßanordnung.

Die Durchlässigkeitsmessung bei 405 mμ, deren Ergebnis Fig. 8 darstellt, zeigt denselben linearen Anstieg mit der Schichtdicke, wie er bei der Trägertemperatur von 140° K bei den anderen Wellenlängen beobachtet wurde. Da verschiedene Beobachtungen bei den im Institut laufenden Arbeiten mit dünnen K-Schichten auf feuerpoliertem Quarz- und Hartglas gezeigt hatten, daß selbst bei 140° K noch eine merkliche Beweglichkeit der K-Atome vorhanden ist, die zu Inselbildung führen kann, wurden auch Messungen bei der noch tieferen Temperatur des Trägers von 100° K gemacht (Fig. 9). Das Meßergebnis ist fast unverändert, nur beobachtet man, daß sich dem linearen Verlauf im Dicken-

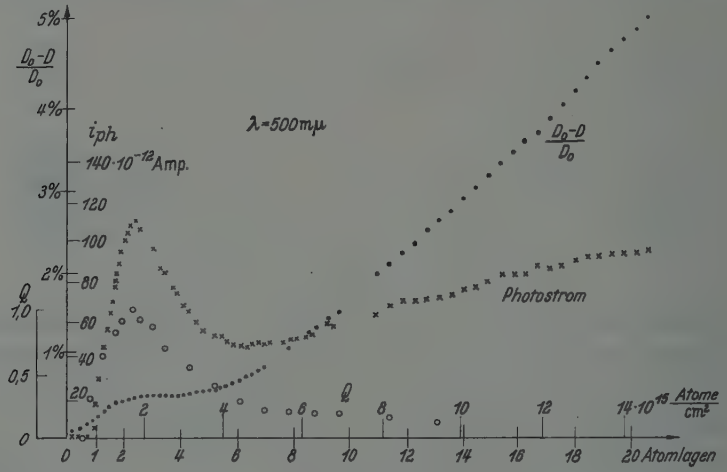


Fig. 9. Messungen wie in Fig. 6 für $\lambda = 500$ mμ, jedoch bei der etwas tieferen Trägertemperatur von 100° K. Kurve Q: siehe Erläuterungen im Text

bereich um eine bis zwei Atomlagen herum eine geringe zusätzliche Absorption überlagert. Sie wird im Auftreten eines „Buckels" erkennbar, am ausgeprägtesten bei $\lambda = 500$ mμ, von dort aus nach längeren und kürzeren Wellenlängen hin sich schwächer ausbildend.

Der lichtelektrische Effekt zeigt bei den verschiedenen Temperaturen denselben Verlauf mit dem Durchgang durch einen Höchstwert.

Bildet man den Quotienten Q = lichtelektrischer Strom/absorbierte Lichtenergie, so würde dieser konstant sein, wenn das Maximum im lichtelektrischen Effekt vollständig zurückzuführen wäre auf ein solches der Absorption. In Fig. 9 ist der Verlauf von Q in relativen Einheiten aufgetragen. Man erkennt, daß selbst bei Auftreten der zusätzlichen Absorption bei Kondensation der Kaliumschicht auf dem Träger tieferer Temperatur das Maximum des lichtelektrischen Effektes nicht einfach durch erhöhte Lichtabsorption in diesem Dickenbereich gedeutet werden kann.

Über eine Möglichkeit, die Selektivität des lichtelektrischen Effektes im Dickenbereich um eine Atomlage herum auf eine andere als die optische Weise zu deuten, siehe die vorhergehende Arbeit von THOMAS; auch H. MAYER und Mitarbeiter [*18*].

IV. Das Absorptionsprodukt der dünnen Kaliumschichten; Schlußbetrachtung

Den in den Fig. 3—8 dargestellten Verlauf der optischen Durchlässigkeit der dünnen Kaliumschichten kann man ohne weitere Annahmen verstehen aus den Beziehungen, welche die Theorie der Metalloptik liefert. Die entsprechenden Formeln für die Durchlässigkeit, einer Metallschicht der Dicke d und der optischen Konstanten n und k, die sich zwischen zwei dielektrischen Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 befindet, hat schon MURMANN [*19*] abgeleitet. Wertet man diesen Ausdruck unter Verwendung der optischen Konstanten des massiven Kaliums (IVES und BRIGGS [*12*]) aus, dann ergibt sich ein Verlauf für $(D_0 - D)/D_0$ mit der Schichtdicke d, der mit dem experimentell bestimmten qualitativ übereinstimmt: Bis zu zwei oder drei Atomlagen Dicke eine lineare Zunahme mit der Dicke, dann Sichtbarwerden einer leichten Krümmung.

Es ist nun möglich, aus der Anfangssteigung der gemessenen Kurven das Absorptionsprodukt (nk) der dünnen Kaliumschichten zu bestimmen. Das soll im folgenden kurz begründet werden.

Der exakte, von MURMANN gegebene Ausdruck für die Durchlässigkeit der dünnen Metallschicht bei senkrechtem Lichteinfall

$$I_d = \frac{16 n_1 n_2 (n^2 + k^2)}{\varrho \cdot \tau e^{k\gamma} + \varkappa \cdot \sigma \cdot e^{-k\gamma} + 2s \cdot \cos n\gamma + 2t \cdot \sin n\gamma} \tag{1}$$

läßt keine explizite Auflösung nach den optischen Konstanten n und k zu*. WOLTER hatte Näherungen untersucht und gelangte unter Mitnahme der in d/λ linearen und eines Teils der quadratischen Glieder zu einem Ausdruck

$$n \cdot k \cdot d = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_3}{I_d}} - (n_1 + n_3), \tag{2}$$

der bereits die Möglichkeit aufzeigt, durch eine getrennte Dickenbestimmung aus einer Durchlässigkeitsmessung auf die Größe (nk) zu kommen.

* In der Gl. (1) sind folgende Abkürzungen benützt:

$$\varrho = (n + n_1)^2 + k^2 \qquad \varkappa = (n - n_1)^2 + k^2$$
$$\tau = (n + n_3)^2 + k^2 \qquad \sigma = (n - n_3)^2 + k^2$$
$$s = (n^2 + k^2)(n_1^2 + n_3^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_1^2 n_3^2 - 4 n_1 n_3 k^2$$
$$t = 2k(n_3 + n_1)(k^2 + n^2 - n_1 n_3)$$
$$\gamma = 4\pi d/\lambda.$$

(n_1 = Brechungsindex des Mediums vor der Schicht; n_3 = Brechungsindex des dielektrischen Schichtträgers.)

WOLTER ermittelte den Gültigkeitsbereich seiner Näherung durch Ver gleich zwischen streng gerechneten und genäherten Kurven unter Be nutzung von experimentellen n- und k-Werten dünner Pt- und Ag Schichten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nun in enge Anlehnung an dieses Verfahren der Verlauf von I_d für Kalium berechnet sowohl nach der strengen Gl. (1) als auch nach der WOLTERschen (2 und nach einer daraus durch Entwickeln und Mitnahme nur der in (nkd) linearen Glieder gewonnenen Näherung

$$1 - I_d = \left(\frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_3}\right)^2 + 8\,\frac{n_1 \cdot n_3}{(n_1 + n_3)^3} \cdot nk \cdot \frac{4\pi d}{\lambda}. \qquad (3)$$

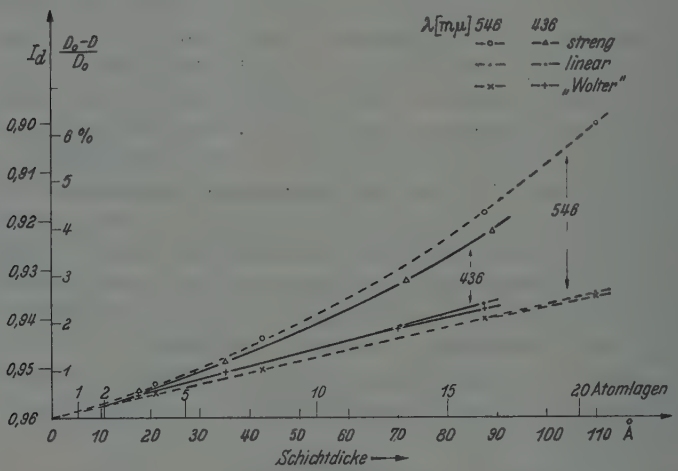


Fig. 10. Theoretischer Verlauf von $(D_0 - D)/D_0$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Für Kaliumschichten auf Glas ($n_3 = 1{,}5$) im Vakuum berechnet unter Verwendung der optischen Konstanten des massiven Metalles

Fig. 10 zeigt das Ergebnis: Beim Kalium ist die lineare Näherung besser als diejenige quadratische, die eine Auflösung nach (nk) gestattet.

Gl. (3) kann man sehr leicht auf die in dieser Arbeit gebräuchliche Größe $(D_0 - D)/D_0$ umschreiben, wenn man von der oben gegebenen Definition von I_d ausgeht und die Reflexionsverluste des Lichtbündels beim Übergang aus dem Glase des Schichtträgers in die Luft bzw. das Vakuum berücksichtigt. Eine kleine Rechnung (s. [6]) liefert

$$1 - I_d = M + (1 - M)\left(\frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_3}\right)^2 = M\left[1 - \left(\frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_3}\right)^2\right] + \left(\frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_3}\right)^2, \qquad (4)$$

wobei n_1 und n_3 wieder die Brechungsindizes des Vakuums und des Schichtträgers bedeuten, M steht als Abkürzung für $(D_0 - D)/D_0$. Einsetzen in (3) und Ausrechnen liefert

$$\frac{(D_0 - D)}{D_0} = \frac{2}{n_1 + n_3} \cdot \frac{4\pi}{\lambda} \cdot (nk) \cdot d. \qquad (5)$$

Einen Eindruck von der Brauchbarkeit dieser Näherung liefert die untenstehende Tabelle, die zeigt, daß bis zu einer Schichtdicke von 1 bis 2 Atomlagen die Abweichung von den mit Gl. (1) berechneten Werten von M noch in der Größenordnung der Meßgenauigkeit liegt. Da bis zu diesen Schichtdicken in den Messungen dieser Arbeit schon eine recht große Zahl — bis zu 12 — von Ablesewerten zur Verfügung steht, können die Anfangssteigungen der Meßkurven $M(d)$ als gut definiert gelten und es können aus ihnen, unter Zuhilfenahme der vorgegebenen Werte von n_1, n_3 und λ die Absorptionsprodukte (nk) der dünnsten Schichten für verschiedene Wellenlängen berechnet werden.

Dicke d (Atomlagen)	$\Delta M/M$	
	λ=436 mμ	λ=645 mμ
1	3,7%	5,6%
2	7,6%	8,8%
3	11,0%	16,8%

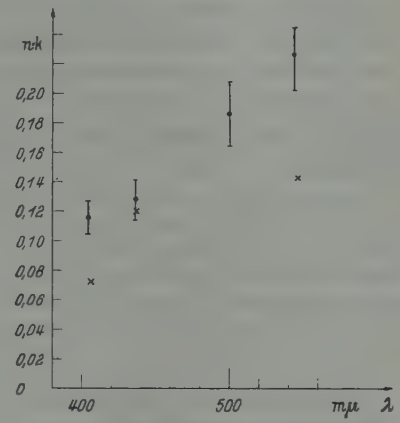


Fig. 11. Absorptionsprodukt (nk) von Kaliumschichten atomarer Dicke bestimmt aus den Durchlässigkeitsmessungen dieser Arbeit. $f = 51\%$ (s. Text). Werte für das massive Metall nach Ives und Briggs zum Vergleich aufgetragen

Die so ermittelten Werte sind in Fig. 11 als Funktion der Wellenlänge eingetragen. Wenn der Faktor $f = 51\%$ richtig ist (s. S. 471), so stimmen die hier experimentell ermittelten Absorptionsprodukte (nk) gut mit denjenigen überein, die nach den Messungen von Ives und Briggs für das massive Metall bekannt sind. Es erübrigt sich also, hier auf die sonst im Zusammenhang mit den optischen Anomalien oft erörterte Theorie von Maxwell Garnett [10] einzugehen, die diese Anomalien als durch aufgelockerte Struktur der Metallschichten verursacht deutet.

Es bleibt noch die Frage nach der Natur der in den Figuren auftretenden „zusätzlichen" Lichtabsorption. Bei ihr kann es sich um die schon oben erwähnte Lichtabsorption durch einzeln adsorbierte Atome handeln. Diese Deutung wäre verträglich mit dem experimentellen Befund, daß diese Absorption erst unterhalb einer bestimmten Trägertemperatur bemerkbar wird: Denn mit abnehmender Schichttemperatur wird die Oberflächenbeweglichkeit der auf den Schichtträger auftreffenden Atome und damit die Schnelligkeit der Bildung von Atom-Aggregaten und schließlich Inseln immer geringer, wie etwa auch Messungen des elektrischen Widerstandes dünnster Alkalischichten zeigen. Die Schichten etwa bei der Messung Fig. 4 bei 140° K dürften bei einer Bedeckung unterhalb einer Atomlage aus solchen einzelnen Inseln bestehen (siehe

auch Nossek [20]), die bei weiterem Aufdampfen zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Diese zeigt das optische Verhalten, das durch die gewöhnliche Metalloptik erklärt werden kann.

Anders bei der tieferen Trägertemperatur: Je größer dann die Zahl jener auf den Schichtträger aufgetroffenen Atome ist, die wegen der geringen Oberflächenbeweglichkeit noch nicht an Inseln angelagert sind, desto mehr könnte der ihnen eigentümliche Lichtabsorptionsmechanismus zur gemessenen Gesamtminderung der Durchlässigkeit beitragen.

Der Frage nach der Natur dieser zusätzlichen Lichtabsorption wird, auf den hier mitgeteilten Ergebnissen aufbauend, weiter nachzugehen sein. Das vorliegende Material zeigt aber schon, daß auch bei geringsten Schichtdicken der Beitrag einer von der metallischen verschiedenen Absorption zum lichtelektrischen Effekt nicht von entscheidender Bedeutung ist.

Herrn Professor Herbert Mayer möchte ich für die Anregung dieser Arbeit und für seine Unterstützung während deren Durchführung herzlich danken. Gleicher Dank gebührt allen Kollegen des Institutes für wertvolle Diskussionen sowie der Institutswerkstatt für manche Hilfe. Dank gebührt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für einige Geräte.

Literatur

[1] Boer, J.H. de: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Kap. VIII. Leipzig 1937. — [2] Bolle, H. J.: Z. Physik **143**, 538 (1956). — [3] Butcher, P.N.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 765 (1951). — [4] Drude, P.: Wied. Ann. **39**, 481 (1890). — [5] Duncan, R.W., and R.C. Duncan: Phys. Rev. **1**, 295 (1913). — [6] Elbel, A.-W.: Diss. Clausthal 1956. — [7] Fleischmann, R.: Naturwiss. **19**, 826 (1931). — Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1931**, 352. — [8] Fröhlich, H., and R.A. Sack: Proc. Phys. Soc. Lond. **59**, 30 (1947). — [9] Fry, T.C.: J. Opt. Soc. Amer. **22**, 307 (1932). — [10] Garnett, M.: Phil. Trans. Roc. Soc. Lond., Ser. A **205**, 237 (1905). — [11] Ives, H.E., and T.C. Fry: J. Opt. Soc. Amer. **23**, 73 (1933). — [12] Ives, H.E., and H.B. Briggs: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 238 (1936). [13] Kluge, W.: Z. Physik **95**, 734 (1935). — Phys. Z. **39**, 911 (1938). — [14] Kronig, R. De L.: Nature, Lond. **133**, 211 (1934). — [15] Mayer, H.: Z. Physik **105**, 725 (1937). — [16] Mayer, H.: Z. Physik **124**, 326 (1948). — [17] Mayer, H., u. A.-W. Elbel: Phys. Verh. **7**, 86 (1956). — [18] Mayer, H., H. Thomas u. A.-W. Elbel: In Festschrift der Gerätebau-Anstalt Balzers (Liechtenstein), 1956. — [19] Murmann, H.: Z. Physik **80**, 161 (1933). — [20] Nossek, R.: Z. Physik **142**, 321 (1955). — [21] Paris, D.: Z. Physik **141**, 507 (1955). — [22] Pohl, R.W.: Naturwiss. **14**, 217 (1926). — [23] Schopper, H.: Z. Physik **135**, 163 (1953). — [24] Suhrmann, R.: Ergebn. exakt. Naturw. **13**, 148 (1934) (zusammenfass. Artikel). — [25] Thomas, H.: Diss. Clausthal 1955. — Z. Physik **147**, 395 (1957). — [26] Wolter, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937). — [27] Wood, R.: Phil. Mag. **38**, 98 (1918). — Phys. Rev. **44**, 355 (1933). — [28] Wood, R.: Phys. Rev. **54**, 332 (1938). — [29] Zener, G.: Nature, Lond. **132**, 968 (1933).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 481—498 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal

HALL-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Kaliumschichten *

Von

WERNER CIRKLER

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1956)

In einem homogenen Magnetfeld werden Kaliumschichten genau meßbarer Dicke im höchsten heute erreichbaren Vakuum durch Kondensation auf einem ebenen tiefgekühlten Träger erzeugt. An den entstehenden Schichten werden im Dickebereich von 30 bis 2000 Å HALL-Effektsmessungen vorgenommen; gleichzeitig wird ihre Leitfähigkeit σ bestimmt. Die Ergebnisse werden mit den Erwartungen der Weglängentheorie verglichen. Von den größten Schichtdicken an bis herab zu $d = 450$ Å bleibt der experimentell bestimmte HALL-Koeffizient in Übereinstimmung mit der Theorie konstant. Bis zu dieser Schichtdicke, wieder von großen Schichtdicken herkommend, entspricht auch der gemessene Leitfähigkeitsverlauf der aus der Theorie der Wellenlängeneffekte hergeleiteten DINGLE-SONDHEIMERschen Näherungsformel. Von $d = 450$ Å bis $d = 50$ Å steigt R_H an, der Anstieg ist jedoch weniger steil, als die Theorie erwartet. Der konstante HALL-Koeffizient dicker Schichten ($d > 450$ Å) wird zu $R_H \cdot 10^5 = 42{,}3 \pm 1{,}3$ cm^3 A^{-1} sec^{-1} ermittelt und stimmt mit dem von STUDER und WILLIAMS am massiven Kalium gemessenen Wert überein.

Einführung

Die klassische Elektronentheorie der Metalle (P. DRUDE [*6*]) geht von der Hypothese aus, daß in einem Metall viele Elektronen, größenordnungsmäßig 1 pro Atom, so frei beweglich sind, daß sie sich wie ein MAXWELL-BOLTZMANN-Gas benehmen.

An dieser Vorstellung änderte sich auch nichts, als zuerst W. PAULI [*16*] und dann A. SOMMERFELD [*17*] auf das Gas der freien Leitungselektronen nicht die MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik, sondern die FERMI-Statistik anwendeten und damit einige grundlegende Schwierigkeiten der klassischen Elektronentheorie vermeiden konnten. Als Stoßpartner der Leitungselektronen wurden die Gitteratome angesehen. Aus der Anwendung der Theorie auf experimentelle Ergebnisse ergab sich, daß die Elektronen eine mittlere freie Weglänge von etwa hundert Gitterkonstanten haben mußten. Wie aber ein Elektron durch einige hundert dicht gepackte Stoßpartner frei hindurchfliegen sollte, ohne eine Richtungsänderung zu erleiden, war unverständlich. Erst die wellen-

* Herrn Professor Dr. S. VALENTINER zum 80. Geburtstag.

mechanische Behandlung des Problems durch F. BLOCH [3] u. a., bei der die Streuung der Elektronen(wellen) an den thermischen Gitterschwingungen und an den Gitterstörungen betrachtet wurde, machte die große mittlere freie Weglänge der Elektronen verständlich.

Die aus klassischen Vorstellungen entwickelte und nach SOMMERFELD [18] benannte Leitfähigkeitsformel

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot l}{m \cdot v} \tag{1}$$

bleibt aber auch im Rahmen der wellenmechanischen Theorie gültig, wenn statt mit der wahren Elektronenmasse m mit einer effektiven Masse m^* gerechnet und für die mittlere Geschwindigkeit v die Geschwindigkeit der Elektronen mit FERMIscher Grenzenergie $\bar{v}$ eingesetzt werden kann.

In die SOMMERFELDsche Leitfähigkeitsformel gehen außer der Elementarladung e drei charakteristische Grundgrößen ein. Es sind dieses die Konzentration der Leitungselektronen n, ihr FERMIscher Grenzimpuls mv und ihre mittlere freie Weglänge l.

Dem Experimentator ist daher die Aufgabe gestellt, diese drei Größen möglichst direkt und unabhängig voneinander zu bestimmen. In den letzten Jahren haben theoretische Überlegungen ergeben, daß auch eine Möglichkeit zur unmittelbaren Messung von l und mv besteht, wenn es gelingt, die „Weglängeneffekte in dünnen Metallschichten und -drähten" experimentell zu erfassen. Unter Weglängeneffekten werden hierbei die physikalischen Erscheinungen verstanden, die erst dann in charakteristischer Weise auftreten, wenn eine Dimension der Probe so klein wird, daß sie mit der mittleren freien Weglänge vergleichbar wird. Erste Meßergebnisse zeigen, daß in der Tat die mittlere freie Weglänge exakt durch Experimente mit dünnen Metallschichten oder mit dünnen Drähten bestimmt werden kann*.

Die Konzentration der Leitungselektronen n läßt sich aus dem HALL-Koeffizienten des massiven Materials berechnen. Die Weglängentheorie erwartet aber auch in diesem Falle, daß eine Schichtdickenabhängigkeit des HALL-Koeffizienten auftritt. Dieser Weglängeneffekt von R_H steht nach der gleichen Theorie zum Widerstandsverhalten der Schicht in einem bestimmten Verhältnis. Gelingt es, ihn quantitativ zu erfassen, so können weitere Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit der Weglängentheorie gezogen werden.

Die Alkalimetalle entsprechen dem der SOMMERFELDschen Leitfähigkeitsformel zugrunde liegenden Modell der freien Elektronen am

* Zusammenfassende Darstellung und Literaturverzeichnis bei H. MAYER [14]; ferner BITTEL [2].

besten. Für sie soll auch die einfache Beziehung für den HALL-Koeffizienten

$$R_H = \frac{1}{ne} \tag{2}$$

Gültigkeit besitzen. Diese Metalle sind daher für den Vergleich von Theorie und Experiment am geeignetsten. Bisher liegen nur zwei Messungen [22], [9] des HALL-Koeffizienten des massiven Alkalimetalles Kalium vor. Die Abhängigkeit des HALL-Koeffizienten von der Schichtdicke, d.h. sein Weglängeneffekt ist bei den Alkalimetallen noch nicht untersucht worden*. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, Aussagen über den HALL-Effekt dünner Kaliumschichten zu gewinnen. Dabei sollte die Schichtdicke der Probe von Null beginnend, so weit erhöht werden, bis der HALL-Koeffizient konstant wird und sein Wert mit dem am massiven Metall gemessenen verglichen werden kann. Durch gleichzeitige Leitfähigkeitsmessungen sollte außerdem die oben erwähnte Beziehung zwischen HALL-Koeffizient und Leitfähigkeit experimentell geprüft werden.

HALL-Effekt und Weglängentheorie

Die in Fig. 1 skizzierte Anordnung zeigte das Zustandekommen des HALL-Effektes durch die Einwirkung der LORENTZ-Kraft. Jedes Elektron erfährt eine transversale EMK mit der Feldstärke

$$\mathfrak{F}_{Lo} = \mathfrak{v} \times \mathfrak{H}, \tag{3}$$

wobei $\mathfrak{v}$ eine mittlere Geschwindigkeit der Elektronen unter dem Einfluß der angelegten elektrischen Feldstärke ist. Wegen

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_{\text{therm}} + \mathfrak{v}_{\text{Drift}}$$

und

$$\bar{\mathfrak{v}}_{\text{therm}} = 0$$

wird

$$\mathfrak{F}_{Lo} = \mathfrak{v}_D \times \mathfrak{H}. \tag{4}$$

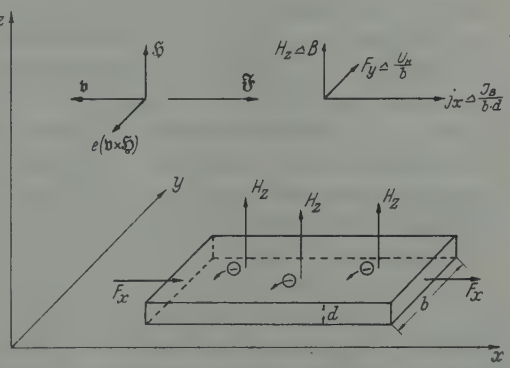


Fig. 1. Zur Messung des HALL-Effektes. Schematische Darstellung der Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes auf die Leitungselektronen eines stromdurchflossenen Leiters

Haben alle Elektronen, wie im massiven Metall, die gleiche Driftgeschwindigkeit, so erfahren sie auch alle die gleiche EMK, und die Probe ist in transversaler Richtung stromlos, wenn eine EMK gleicher Größe

* Die wenigen, zeitlich meist weiter zurückliegenden HALL-Effektsmessungen an dünnen Schichten anderer Metalle (z.B. Ag: J.C. STEINBERG [21] und D.B. BARKER u. W.C. CALDWELL [1]) haben, wohl wegen der nicht einwandfreien Herstellungsbedingungen, zu sehr unterschiedlichen Aussagen geführt und sind für den Vergleich mit der Theorie kaum geeignet.

in umgekehrter Richtung an die HALL-Kontakte gelegt wird. Das heißt, im stationären Falle ist die HALL-Feldstärke $\mathfrak{F}_H$ dem Betrage nach gleich der LORENTZ-Feldstärke $\mathfrak{F}_{Lo}$. Wird das OHMsche Gesetz in der Form

$$j = n \cdot e \cdot \mathfrak{v}_D \tag{5}$$

eingeführt, so entsteht

$$\mathfrak{F}_{Lo} = \frac{1}{n \cdot e}(j \times \mathfrak{H}) = -\mathfrak{F}_H \tag{6}$$

oder nach Einsetzen der Komponenten

$$-\frac{1}{n \cdot e} = \frac{F_y}{H_z \cdot j_x} \tag{7}$$

und

$$R_H = -\frac{1}{n \cdot e}. \tag{2}$$

Aus Fig. 1 folgt auch unmittelbar die Darstellung von R_H in den Meßgrößen: HALL-Spannung U_H, Belastungsstrom I_B, Magnetfeld H, gemessen durch die Kraftflußdichte B, Probendicke d

$$R_H = \frac{U_H \cdot d}{I_B \cdot B}. \tag{8}$$

Haben dagegen die Elektronen verschiedene Driftgeschwindigkeiten, wie es dann der Fall ist, wenn die nahe beieinanderliegenden ebenen Grenzflächen einer dünnen Schicht die freie Weglänge der Elektronen mitbestimmen, so treten auch verschiedene LORENTZ-Feldstärken auf. Um wieder Stromlosigkeit in transversaler Richtung zu erzielen, muß ein gewisser, nun von der Schichtdicke abhängiger Mittelwert über die verschiedenen LORENTZ-Feldstärken in umgekehrter Richtung an die HALL-Kontakte gelegt werden. Dieser Mittelwert ist dann die weglängenabhängige HALL-Feldstärke.

Die Ausarbeitung dieses Gedankenganges führt zu einer umfangreichen und komplizierten Rechnung. Sie ist von E. H. SONDHEIMER [19], [20] durchgeführt worden und ergibt folgende Beziehung für das Verhältnis des HALL-Koeffizienten der dünnen Schicht R_H relativ zu dem HALL-Koeffizienten des massiven Metalles R_{H_0} in Abhängigkeit von der Schichtdicke d, der mittleren freien Weglänge im massiven Metall l_0 und von der Größe des Magnetfeldes:

$$\frac{R_H}{R_{H_0}} = \Im\mathfrak{m}\left(\frac{\lambda_0}{\beta_0 \psi(\lambda_0)}\right) = \frac{1}{\beta_0}\,\Im\mathfrak{m}\left(\frac{\lambda_0}{\psi(\lambda_0)}\right) \tag{9}$$

mit

$$\beta_0 = d \cdot \frac{e \cdot H}{m^* \cdot \bar{v}} = \frac{d}{r_0}, \qquad \lambda_0 = \varkappa_0 + i\beta_0, \qquad \varkappa_0 = \frac{d}{l_0}$$

und

$$\psi(\lambda_0) = 1 - \frac{3\lambda_0}{2}(1-p)\int_{\lambda_0}^{\infty}\left(\frac{1}{s^3} - \frac{\lambda_0^2}{s^5}\right)\frac{1-e^{-s}}{1-pe^{-s}}\,ds. \tag{10}$$

Die Funktion $\psi(\lambda_0)$ muß nach wiederholter partieller Integration numerisch ausgewertet werden. Durch den Parameter p wird der Fall einbezogen, daß ein gewisser Bruchteil p der Elektronen nicht diffus, sondern spiegelnd an den Grenzflächen der Schicht gestreut wird und nicht zum Weglängeneffekt beiträgt.

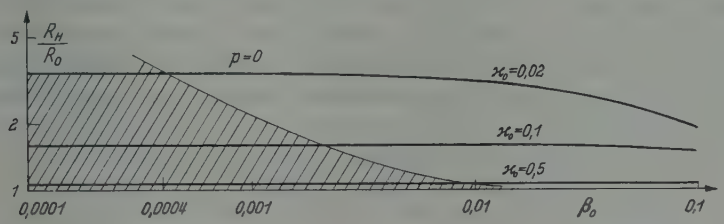


Fig. 2. Einfluß der Schichtdicke, gegeben durch $\varkappa_0 = d/l_0$, auf die Magnetfeldabhängigkeit des HALL-Koeffizienten bei $p = 0$. Das schraffierte Gebiet gibt den Meßbereich an, der bei den vorliegenden Versuchsbedingungen realisiert werden kann

Bei der Diskussion der Formel (9) müssen zwei Bereiche unterschieden werden: Das Gebiet schwacher Magnetfelder und das Gebiet starker Magnetfelder. In der Fig. 2 ist das Verhältnis der HALL-Koeffizienten

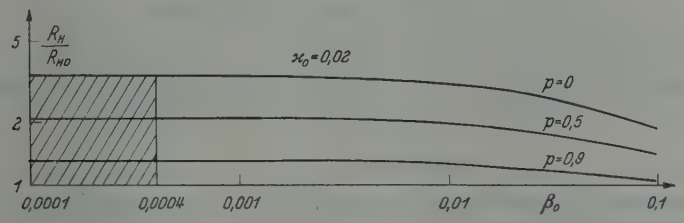


Fig. 3. Einfluß des Streuparameters p auf die Magnetfeldabhängigkeit des HALL-Koeffizienten bei einer bestimmten Schichtdicke bzw. $\varkappa_0 = d/l_0$. Das schraffierte Gebiet gibt den Meßbereich an, der bei den vorliegenden Versuchsbedingungen realisiert werden kann

R_H/R_{H_0} in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke ($\beta_0 = \text{const} \cdot d \cdot H$) für drei verschiedene Schichtdicken, gegeben durch $\varkappa_0 = d/l_0$, für $p = 0$ wiedergegeben. Das schraffierte Gebiet gibt den Meßbereich an, der bei einer mittleren freien Weglänge im massiven Metall $l_0 \approx 10^3$ Å und bei einer Magnetfeldstärke von etwa 10^4 Gß experimentell erfaßt werden kann. Hier bleibt für alle Schichtdicken R_H/R_{H_0} unabhängig von der Magnetfeldstärke. Erst bei heute noch nicht realisierbaren Feldstärken werden die Kurven abhängig von β_0. Auch die Annahme verschiedener Werte für den Streuparameter p ändert hieran nichts (Fig. 3). Dagegen ist im konstanten Bereich — also dem Gebiet schwacher Magnetfelder — das Verhältnis $R_H/R_{H_0} \neq 1$, einschließlich des Falles $H \to 0$. Das heißt, solange das Verhältnis von Schichtdicke zur mittleren freien Weglänge im massiven Metall $\varkappa_0 < 0{,}5$ bleibt, soll der HALL-Koeffizient der dünnen

Schicht größer sein als der HALL-Koeffizient des massiven Metalles. Für den Fall $H \to 0$ hat SONDHEIMER [19] eine noch sehr komplizierte Beziehung aus (9) angegeben. Als Ergebnis der numerischen Auswertung dieser Formel ist in Fig. 4 das Verhältnis der HALL-Koeffizienten R_H/R_{H_∞} für verschiedene Streuparameter p als Funktion der Schichtdicke — gekennzeichnet durch $\varkappa_0$ — graphisch dargestellt. Die Bestimmung des weglängenabhängigen HALL-Koeffizienten hätte hiernach grundsätzlich bei verschwindend kleinem Magnetfeld zu erfolgen, damit im Meßbereich $R_H = R_{H\,H\to 0}$ bleibt. Aus experimentellen Gründen muß man allerdings zur Ermittlung von R_H ein möglichst großes Magnetfeld anlegen, da nach Gl. (8) der HALL-Koeffizient aus der zum Magnetfeld proportionalen, zu

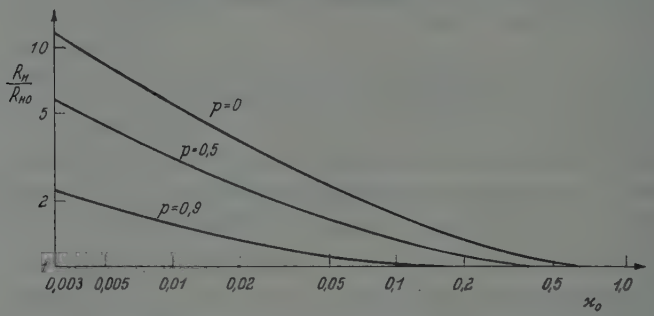


Fig. 4. Abhängigkeit des HALL-Koeffizienten dünner Schichten von der Schichtdicke bzw. $\varkappa_0 = d/l_0$ bei kleinen Magnetfeldern für verschiedene Werte des Streuparameters p

messenden HALL-Spannung U_H berechnet wird. Dies ist aber wegen der oben erwähnten Unabhängigkeit des R_H/R_{H_0} von der Magnetfeldstärke erlaubt.

Bei der Bestimmung der mittleren freien Weglänge aus dem Widerstandsverhalten dünner Kaliumschichten hat R. NOSSEK [15] darauf hingewiesen, daß die geschlossene und der Beziehung (9) entsprechende Darstellung der Leitfähigkeit dünner Schichten

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{1}{\psi(\varkappa_0)} \tag{11}$$

unhandlich und für den Vergleich mit dem Experiment nur in graphischer Darstellung unmittelbar zu verwenden ist. Es sind daher von verschiedenen Autoren Leitfähigkeits-Näherungsformeln für gewisse Schichtdickenbereiche entwickelt worden, die die unmittelbare Bestimmung von l_0 ermöglichen. R. NOSSEK wertet deshalb seine experimentellen Ergebnisse mit Hilfe einer Näherungsformel von FUCHS und CHAMBERS [8], [4] aus. Abweichend hiervon wird bei der vorliegenden Arbeit eine Leitfähigkeits-Näherungsformel von DINGLE-SONDHEIMER [5], [20] benutzt,

um l_0 zu berechnen und die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und dem HALL-Koeffizienten dünner Kaliumschichten zu zeigen*.

Im Gebiet größerer Schichtdicken ($\varkappa_0 \gg 1$) soll nach DINGLE und SONDHEIMER die Leitfähigkeit der Schicht folgender Beziehung gehorchen:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{1}{\psi(\varkappa_0)} = 1 + \frac{3(1-p)}{8\varkappa_0}. \tag{13}$$

Andererseits gilt für die hier interessierenden schwachen Magnetfelder, d.h. für $\beta_0 \ll 1$

$$\frac{1}{\psi(\lambda_0)} = \frac{1}{\psi(\varkappa_0 + i\beta_0)} = \frac{1}{\psi(\varkappa_0)} + i\beta_0 \frac{\partial\left(\frac{1}{\psi(\varkappa_0)}\right)}{\partial \varkappa_0}. \tag{14}$$

Setzt man dies in die HALL-Effektsformel (9) ein, so erhält man allgemein

$$\frac{R_H}{R_{H_0}} = \Im\mathrm{m}\left\{\frac{\lambda_0}{\beta_0}\left(\frac{1}{\psi(\varkappa_0)} + i\beta_0 \frac{\partial\left(\frac{1}{\psi(\varkappa_0)}\right)}{\partial \varkappa_0}\right)\right\} = \frac{1}{\psi(\varkappa_0)} - \varkappa_0 \frac{\partial\left(\frac{1}{\psi(\varkappa_0)}\right)}{\partial \varkappa_0} \tag{15}$$

und damit im Gültigkeitsbereich der Formel (13)

$$\frac{R_H}{R_{H_0}} = 1 + \frac{3(1-p)}{8\varkappa_0} - \frac{3(1-p)}{8\varkappa_0} = 1. \tag{16}$$

Das heißt, im Gültigkeitsbereich der DINGLE-SONDHEIMERschen Näherungsformel für die Leitfähigkeit soll nach der Weglängentheorie $R_H = R_{H_0}$ = konstant sein.

Experimentelles

Eine Meßzelle für Untersuchungen von Alkalischichten muß — wie wiederholt gezeigt wurde** — zwei Grundforderungen erfüllen:

1. Die Schichten müssen bei einem Druck von der Größenordnung 10^{-9} Torr erzeugt und ihre Eigenschaften im gleichen Vakuum untersucht werden;

* Eine Diskussion über die Anwendbarkeit der Näherungsformeln der Weglängentheorie auf experimentelle Ergebnisse soll in einer gemeinsam mit R. NOSSEK vorbereiteten Veröfffentlichung in Kürze erfolgen. Auch für den HALL-Effekt hat SONDHEIMER [19] eine einfache Näherungsformel angegeben, die im Gebiet sehr dünner Schichten ($\varkappa_0 \ll 1$) gelten soll

$$\frac{R_H}{R_{H_0}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{l_0}{d\left(\ln \frac{l_0}{d}\right)^2}. \tag{12.1}$$

Eine Umformung dieser Beziehung in

$$(R_H \cdot d)^{-\frac{1}{2}} = 1{,}994\,(l_0 \cdot R_{H_0})^{-\frac{1}{2}}\,(\log l_0 - \log d) \tag{12.2}$$

läßt eine direkte Bestimmung von R_{H_0} und l_0 zu. Es zeigte sich aber, daß die Formel (12) sich nicht mit den experimentellen Ergebnissen vereinbaren ließ.

** Zusammenfassung der Literatur bei H. MAYER [14].

2. die Kondensation muß auf einem entsprechend gekühlten Schichtträger erfolgen, der zusammenhängende Schichten gewährleisten und Strukturänderungen während der Messung verhindern soll.

Zu diesen Grundforderungen kommen für die Untersuchung galvanomagnetischer Effekte noch spezielle Bedingungen. So ist für den HALL-Effekt folgendes zu beachten:

Die Abmessungen der HALL-Kontakte müssen klein sein gegenüber der Breite der Schicht [*11*]. Die Länge der Schicht soll wenigstens doppelt so groß sein wie ihre Breite [*7*]. Andererseits muß die Schicht sich nicht nur während der Messung im homogenen Teil des genügend starken Magnetfeldes befinden, sondern sie muß in diesem zwangsläufig kleinen, durch den Polschuhabstand bestimmten Raum, auch in möglichst gleichmäßiger Dicke durch Aufdampfen erzeugt werden, so daß die Messungen fortlaufend während der Herstellung der Schicht durchgeführt werden können.

Nach einer Reihe von Vorversuchen mit anders geformten Hartglaszellen* wurden die Messungen mit der in den Fig. 5 und 6 dargestellten Vakuumzelle durchgeführt.

Die Fig. 5 zeigt einen Schnitt durch die Duranglaszelle in Höhe der Polschuhe des Magneten. Ein insgesamt 600 mm langes Küvettenrohr, das die flüssige Luft aufnehmen soll, ist unten mit Hilfe einer Sauerstoffflamme eingedrückt worden, um einen ebenen Träger für die aufzudampfende Schicht zu schaffen. Eine Biegung des äußeren Mantelrohres ermöglichte es, die Küvette exzentrisch anzubringen, zum nicht durchbohrten Polschuh hin verschoben. Sie ist seitlich mit kleinen platinierten Glaspflöcken versehen, an denen die Zuleitungsdrähte befestigt sind; diese werden vom Oberteil des Apparates her an den Schichtträger herangeführt und sind durch Glaskapillaren voneinander isoliert. Im durchbohrten Polschuh befinden sich die Atomstrahlquelle und die rohrförmig ausgebildete Heizung. Der Mantel der Heizung enthält zwei getrennt regelbare Heizwicklungen und zwei Thermoelemente zur Temperaturmessung. Als Isolationsmaterial wurde 0,1 mm starke Silicon-Glasseide verwendet, da die Wandstärke des Ofens sehr klein sein mußte.

Zwischen dem Atomstrahlofen und dem Schichtträger ist die Vorrichtung zur Schichtdickenbestimmung angedeutet. Verwendet wird die Ionisationsmethode nach TAYLOR-LANGMUIR. Eingezeichnet ist der Absaugschirm für die Ionenstrommessung und die zugehörige glühbare Platinfolie. Der Absaugschirm ist als erste Blende ausgebildet und führt gleichzeitig den magnetisch betätigten Verschluß. Der Abstand der Pol-

* Zur Erzielung gleichmäßiger Schichtdicke bei Schichtdimensionen von 10 × 20 mm wurde der Schichtträger z. B. durch 2 Atomstrahlöfen schräg bedampft, die sich außerhalb des Magnetfeldes befanden.

schuhe des Magneten* beträgt 43,7 mm und der Abstand von der Öffnung des Atomstrahlofens zum Schichtträger 41 mm. Aus den oben angeführten Gründen war es nicht möglich, diese Abstände zu vergrößern, so daß ein Schichtdickenabfall von rund 10% von der Mitte des Schichtträgers bis zu den oben und unten angebrachten Spannungskontakten für die Widerstandsmessung nicht zu vermeiden war. Elektromagnet

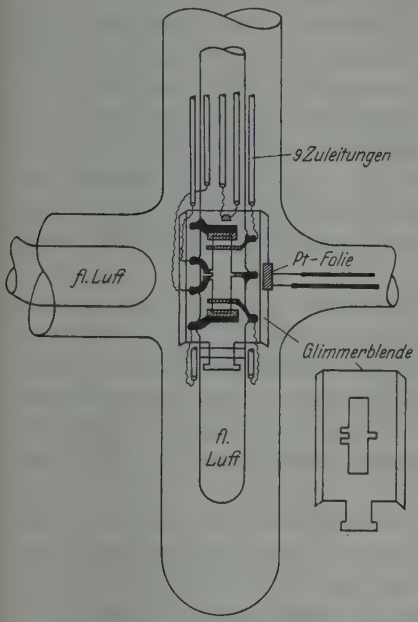


Fig. 5. Schnitt durch die Meßzelle in Höhe der Polschuhe des Magneten

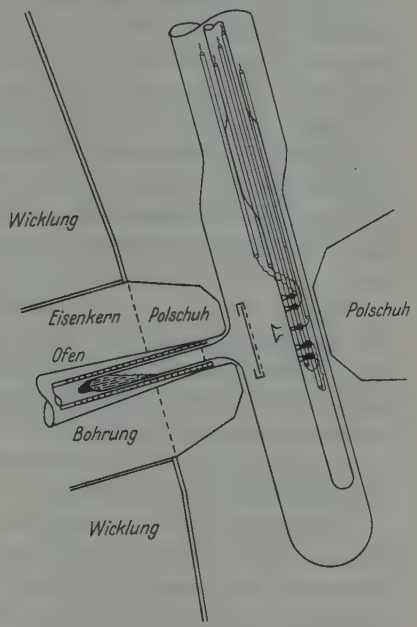


Fig. 6. Schichtträger mit Kontakten und Glimmerblende

und Meßzelle sind schräg gestellt, damit das erwärmte, flüssige Kalium nicht die Blende des Atomstrahlofens verstopft.

Die Fig. 6 gibt den gleichen unteren Abschnitt der Meßzelle, jedoch von vorn gesehen wieder. Um die HALL-Form der Schicht zu erreichen, ist auf dem ebenen Teil des Glasrohres eine Glimmerblende befestigt. Sie ist so ausgeschnitten, daß der Atomstrahl nur eine Kondensierung in der gewünschten Form herbeiführen kann. Bei der Einebnung des Küvettenrohres wurde darauf geachtet, daß der mittlere ebene Teil der

* Für die Messungen wurde ein Halbring-Magnet nach DUBOIS benutzt. Bei dem angegebenen Polschuhabstand waren Feldstärken von maximal 10300 Gß zu erreichen. Der durch die 13 mm starke Bohrung im linken Polschuh verursachte Feldabfall betrug auf dem Umfang eines Kreises von 10 mm Radius 2%, wenn im Abstand von 15 mm vom nicht durchbohrten Polschuh gemessen wurde. (Der Abstand Schicht—nicht durchbohrter Polschuh beträgt 15 mm.)

Küvette etwas tiefer lag als die Randzonen. So wurde erreicht, daß die Ränder des inneren Ausschnittes der Glimmerblende nicht direkt auf dem Glas auflagen, sondern noch einen Luftabstand von etwa 0,2 mm hatten. Da die erste Blende (s. Fig. 5) verhinderte, daß die äußeren Ränder der Glimmerfolie bedampft wurden, war die Isolation der sieben Kontakte voneinander gewährleistet.

Von den seitlichen Glaspflöcken her bis zum ebenen Teil der Küvette sind die Elektroden zunächst durch Einbrennen von Platin hergestellt worden. Dann wurden sie durch Aufdampfen von Platin durch ein Diaphragma in der aus der Figur ersichtlichen Form vervollständigt. An der Küvette ist nur ein Thermoelement angebracht, da vorhergegangene Versuche gezeigt hatten, daß kein nennenswerter Temperaturgradient in der Schicht auftrat. In der Figur ist links eine weitere Kühltasche für flüssige Luft angedeutet; der hieran befestigte Verschluß mit Ionenabsaugschirm ist nicht eingezeichnet. Rechts ist die seitlich verschobene Pt-Folie zu erkennen.

Die Breite der Aufdampfschicht ist 6 mm und ihre Länge zwischen den Spannungskontakten 16 mm.

Der HALL-Effekt und die Leitfähigkeit der Schichten wurden mit einem 5-dekadigen DIESSELHORST-Kompensator bestimmt. Für die Ionenstrommessung zur Schichtdickenbestimmung und für die Temperaturmessungen durch Thermoelemente stand ein zweiter 5-dekadiger Kompensator zur Verfügung.

Voraussetzung für einwandfreie Meßergebnisse ist, wie schon oben unter 1. erwähnt wurde, Durchführung der Untersuchungen im Höchstvakuum. Die apparativen Voraussetzungen für dessen Erzeugung und Messung waren die gleichen wie in den hier vorangehenden Untersuchungen von THOMAS und METHFESSEL oder in der folgenden von ELBEL, und sind dort zum Teil eingehend beschrieben.

Zu Beginn der Messungen wird die Küvette in Höhe des Schichtträgers mit einer geeigneten Heizvorrichtung erhitzt, um adsorbierte Moleküle vom Schichtträger zu entfernen. Anschließend wird zuerst die Kühltasche mit flüssiger Luft beschickt. Wenn die Küvette wieder Zimmertemperatur angenommen hat, wird sie ebenfalls mit flüssiger Luft gefüllt. Hat der inzwischen eingeschaltete Atomstrahlofen die gewünschte und konstante Temperatur angenommen, wird durch den magnetisch betätigten Verschluß die glühende Pt-Folie freigegeben und der Ionenstrom und damit die Atomstrahlstärke gemessen. Hiernach wird die Folie abgeschaltet, der Schichtträger freigegeben und für eine genau bemessene Zeit bedampft*.

* Die Entwicklung der metallischen Leitfähigkeit von Schichtdicken unter einer Monoschicht bis zu etwa 30 Å wurde nicht im einzelnen verfolgt, da 1. dieser Bereich von R. NOSSEK [*15*] eingehend beobachtet worden ist und 2. die HALL-

Der Atomstrahl wird gesperrt und der Widerstand der Schicht bestimmt. Die Messung der HALL-Spannung wird nun in derselben Weise vorgenommen, wie sie von den Messungen an Metallfolien her bekannt ist. Sie wird für verschiedene Strom- und Magnetfeldstärken wiederholt. Dadurch soll die Unabhängigkeit des HALL-Koeffizienten von der Größe des Stromes und des Magnetfeldes überprüft werden. Ebenfalls werden beide Größen nacheinander kommutiert, damit thermoelektrische Effekte durch Mittelwertsbildung eliminiert werden können. Nach Beendigung der HALL-Effektsmessung wird die Schichtwiderstandsbestimmung bei immer noch gesperrtem Atomstrahl wiederholt, um auch die Konstanz des Widerstandes zu prüfen. Der Verschluß des Atomstrahlofens wird dann wieder geöffnet und der Widerstandsabfall während des Aufdampfens messend verfolgt. Nach erneutem Absperren des Atomstrahls wird für die neue Schichtdicke die Messung der HALL-Spannung wiederholt. In dieser Weise werden auch die weiteren Messungen ausgeführt.

Die Meßergebnisse

Die Fig. 7 und 8 geben die Ergebnisse der Messung jener Meßgrößen wieder, die für die Bestimmung des HALL-Effektes und der Leitfähigkeit notwendig sind. In Fig. 7 ist die HALL-Spannung, dividiert durch das

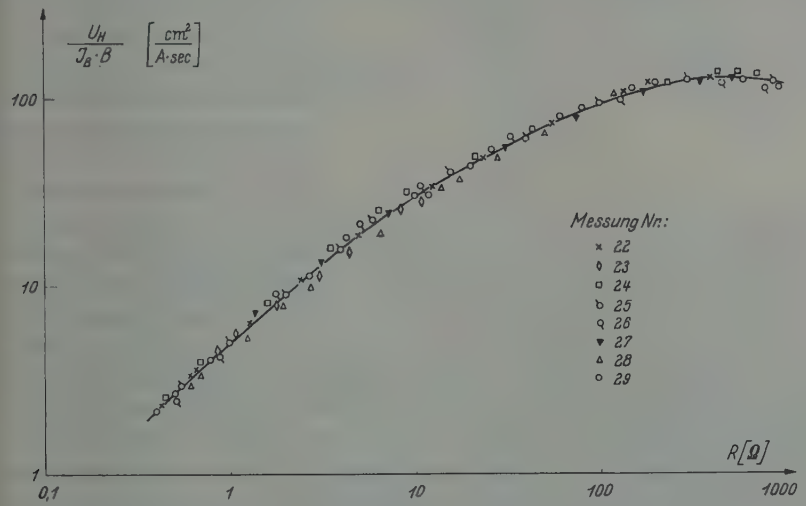


Fig. 7. Die HALL-Spannung U_H, dividiert durch das Produkt aus Belastungsstrom I_B und magnetischer Induktion B, aufgetragen in Abhängigkeit vom Widerstand R der Kaliumschicht

Spannung erst von einer Schichtdicke $d \approx 30$ Å an mit ausreichender Sicherheit gemessen werden kann. Um aber während des ersten Aufdampfens erkennen zu können, wann die Schicht für die HALL-Spannungsmessungen ausreichend dick ist, wird schon kurz nach Freigabe des Atomstrahles mit den Widerstandsmessungen begonnen.

Produkt aus Belastungsstromstärke und magnetischer Feldstärke, über dem Schichtwiderstand aufgetragen, weil in dieser Art der Darstellung die Schichtdicke d nicht auftritt. Hierdurch war es möglich, einzelne Meßpunkte und Meßfolgen zu vergleichen, ohne zuvor die Schichtdicke berechnen zu müssen.

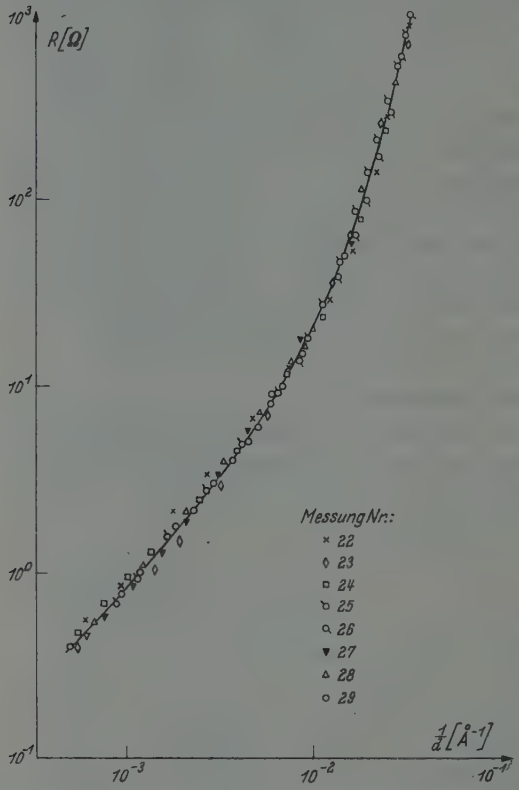


Fig. 8. Der Widerstand R der Kaliumschicht als Funktion der Schichtdicke d

In Fig. 8 ist die Abhängigkeit des Widerstandes von der Schichtdicke dargestellt. Die Meßpunkte sind von $d \approx 30$ Å an bis $d \approx 2000$ Å eingetragen.

Die ausgezogenen Kurven der Figuren stellen die Mittelwerte aus acht Meßreihen dar. Weitere Meßreihen ergaben den gleichen charakteristischen Kurvenverlauf. Nur bei stark unterschiedlicher Atomstrahlstärke traten Abweichungen in Form von Parallelverschiebungen auf. Vermutlich ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß die Dickenbestimmung, d. h. der Ionisationsgrad * der glühenden Folie, nicht vollkommen unabhängig von der Zahl der pro Zeiteinheit auftreffenden Atome ist [*13*]. Bei den wiedergegebenen Messungen beträgt die Aufdampfgeschwindigkeit etwa 1 bis 1,5 Monoschichten in der Minute. Der Vergleich einzelner Meßreihen zeigte, daß bei genau gleicher Temperatur des Atomstrahlofens auch häufig nach gleicher Aufdampfzeit im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Widerstandswerte gemessen wurden. Eine entsprechende Identität war bei dem Messen der HALL-Spannung, die stets einige Zehnerpotenzen kleiner war als die Spannung bei der

* Zugrunde gelegt wurde ein Ionisierungsgrad von 51% für K-Atome an einer glühenden Pt-Oberfläche, wie er von H. MAYER [*13*] und neuerdings von DATZ und TAYLOR [J. of Chem. Phys. **25**, 391 (1956)] gemessen wurde. Siehe auch S. 471 der Arbeit von ELBEL.

Widerstandsmessung, nicht festzustellen. Hier lag die Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenze von $\pm 3\%$. Im Gebiet der sehr dünnen hochohmigen Schichten, die keinen stärkeren Belastungsstrom vertrugen, ging die Meßgenauigkeit auf etwa $\pm 6\%$ zurück.

Die Auswertung der Fig. 7 ergibt für die Abhängigkeit des HALL-Koeffizienten von der Schichtdicke den in Fig. 9 dargestellten Verlauf. Nach einem schichtdickenabhängigen Bereich von R_H wird zwischen

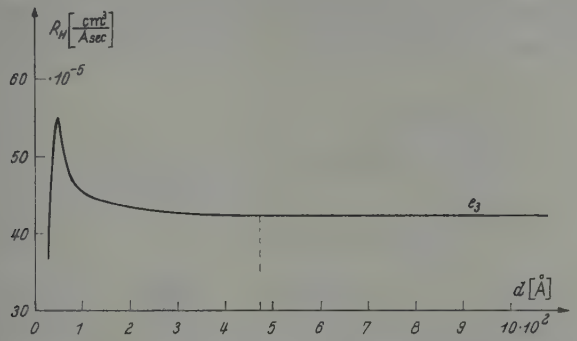


Fig. 9. Die Abhängigkeit des HALL-Koeffizienten von der Schichtdicke. Die gestrichelte Linie gibt die Schichtdicke an, von der ab nach der rechnerischen Auswertung der HALL-Koeffizient konstant ist

400 und 500 Å der HALL-Koeffizient konstant und bei dickeren Schichten unabhängig von der Schichtdicke.

Der konstante Wert ist

$$R_H \cdot 10^5 = 42{,}3 \pm 1{,}3 \text{ cm}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Für den Vergleich mit dem am massiven Kalium gemessenen Wert wird die Zusammenstellung der zuverlässigen Bestimmung des HALL-Effektes der Alkalimetalle von E. KRAUTZ [*12*] benutzt. Der dort angegebene Wert für Kalium ist von F. J. STUDER und W. D. WILLIAMS [*22*] bei Zimmertemperatur gemessen und stimmt zahlenmäßig überein mit dem hier gemessenen HALL-Koeffizienten dickerer Kaliumschichten, die die Temperatur der flüssigen Luft hatten. Da nach den theoretischen Erwartungen M. KOHLERS [*10*] und nach den experimentellen Ergebnissen E. JUSTIS [*9*] der HALL-Koeffizient der Alkalimetalle weitgehend temperaturunabhängig ist, darf angenommen werden, daß die unterschiedlichen Meßtemperaturen keine wesentliche Einschränkung dieser Übereinstimmung bedeuten. Die aus dem HALL-Koeffizienten ermittelte Zahl der Ladungsträger je Atom ist mit $n_{\text{At}} = 1{,}07$ in noch guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $n_{\text{At}} = 1$ für die Alkalimetalle.

Um den weglängenabhängigen Bereich von R_H mit der Theorie vergleichen zu können, ist die Kenntnis der mittleren freien Weglänge l_0

erforderlich. Hierzu werden die Meßergebnisse der Leitfähigkeit (Fig. 8) in der Form d/σ über d aufgetragen. Denn die DINGLE-SONDHEIMERsche Näherungsformel (13) ergibt in der Schreibweise

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0}\left(d + \frac{3}{8} l_0 (1-p)\right) \tag{17}$$

eine lineare Beziehung zwischen d/σ und d, die als „DINGLE-SONDHEIMERsche Gerade" bezeichnet werden soll. Die Fig. 10 zeigt, daß von der

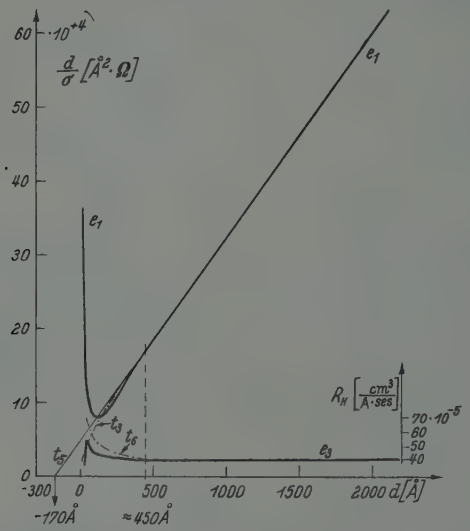


Fig. 10. Die Leitfähigkeit (Ordinate links) und der HALL-Koeffizient (Ordinate rechts) als Funktion der Schichtdicke. Die experimentell ermittelte Leitfähigkeit (Kurve e_1) ist nach der Näherungsformel für dicke Schichten (17) aufgetragen. Der HALL-Koeffizient ist wie in Fig. 9 dargestellt (e_3). Die DINGLE-SONDHEIMERsche Gerade ist durch (t_5) gekennzeichnet. Weiterhin ist der nach der Theorie zu erwartende Verlauf der Leitfähigkeit (t_3) und des HALL-Koeffizienten (t_6) für einen Streuparameter $p = 0{,}5$ eingetragen

Schichtdicke 450 Å ab die Meßpunkte (e_1) auf der Geraden (t_5) liegen. Zwischen den Dicken 450 und 110 Å weichen die Meßpunkte von der Geraden ab, und erst im Gebiet unterhalb von 100 Å haben Näherungsformel und Meßpunkte keinerlei Zusammenhang mehr.

Aus der Neigung der Geraden ergibt sich

$$\sigma_0^{90°\,\mathrm{K}} = 3{,}62 \cdot 10^5\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$$

und aus ihrem Schnittpunkt mit der Abszisse folgt

$$l_0^{90°\,\mathrm{K}}(1-p) = 455\ \text{Å}.$$

Aus σ_0 und der aus (1) folgenden Beziehung*

$$\frac{l_0 \cdot n^{\frac{2}{3}}}{\sigma_0} = 1{,}27 \cdot 10^4\,\Omega \tag{18}$$

wird die mittlere freie Weglänge bestimmt zu

$$l_0 = 820\,\text{Å}$$

für das massive Kalium gleicher Struktur und gleicher Temperatur, und der Anteil der elastisch gestreuten Elektronen ist danach

$$p = 0{,}45\ **.$$

Mit dem Tabellenwert der Leitfähigkeit massiver, d.h. in ihrer Struktur wenig gestörter Proben

$$\sigma_{\text{mass}}^{90^\circ\,\text{K}} = 5{,}92 \cdot 10^5\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$$

erhält man für die mittlere freie Weglänge

$$l_{\text{mass}}^{90^\circ\,\text{K}} = 1340\,\text{Å}.$$

Ihr Unterschied gegenüber dem experimentell gefundenen Wert wird durch die stärkere Störung des Kristallgitters in den untersuchten dünnen Schichten verursacht. Nach der MATHIESSENschen Regel setzt sich die mittlere freie Weglänge nach

$$\frac{1}{l_0^T} = \frac{1}{l_{\text{therm}}^T} + \frac{1}{l_{\text{Stör}}}$$

aus der temperaturabhängigen Weglänge l_{therm}^T für die Wechselwirkung mit den Wärmeschwingungen des Gitters und der temperaturunabhängigen $l_{\text{Stör}}$ für die Stöße mit den Gitterfehlern zusammen, da sich

---

* Aus der SOMMERFELDschen Leitfähigkeitsformel (1) und der Beziehung für den Impuls der Elektronen mit FERMIscher Grenzenergie

$$m^* \cdot \bar{v} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot h \cdot n^{\frac{1}{3}}. \tag{19}$$

(Da das hier erhaltene Ergebnis aus dem HALL-Koeffizienten des Kaliums $n_{\text{At}} = 1{,}07$ nur unwesentlich von dem theoretischen Wert $n_{\text{At}} = 1$ abweicht, ist in der Beziehung (18) die Zahl der Ladungsträger/Volumeinheit gleich der Zahl der Atome/Volumeneinheit gesetzt; also mit $n = 13{,}33 \cdot 10^{21}\,\text{cm}^{-3}$ gerechnet worden.)

** NOSSEK [*15*] hat bei seinen Bestimmungen der mittleren freien Weglänge im Einklang mit anderen Autoren $p = 0$ vorausgesetzt. Die Aufklärung der Diskrepanz zwischen diesem Wert und dem hier bestimmten muß künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

die entsprechenden Wirkungsquerschnitte einfach addieren. Nun ist näherungsweise

$$l_{\text{therm}}^{90^\circ\,\text{K}} = l_{\text{mass}}^{90^\circ\,\text{K}},$$

weil der Restwiderstand klein ist gegen den Widerstand massiver Proben bei 90° K. Aus

$$\frac{1}{820\,\text{Å}} = \frac{1}{1340\,\text{Å}} + \frac{1}{l_{\text{Stör}}}$$

berechnet man eine mittlere freie Weglänge für Stöße mit den Gitterfehlern von

$$l_{\text{Stör}} = 2110\,\text{Å}.$$

Dies ist also der Maximalwert von l_0, der bei den hier untersuchten Schichten bei weiterer Abkühlung erreicht werden kann.

In der Fig. 10 ist mit gleichem Abszissenmaßstab auch der Verlauf des gemessenen HALL-Koeffizienten eingetragen (e_3). Wie ersichtlich, ist der HALL-Koeffizient von der Schichtdicke ab ($d \approx 450$ Å) konstant, von der ab der Verlauf der gemessenen Leitfähigkeit vollkommen mit der DINGLE-SONDHEIMERschen Geraden (t_5) übereinstimmt. Im Gültigkeitsbereich der Näherungsformel ist in der Tat die von der Weglängentheorie geforderte Beziehung (16) zwischen σ und R_H erfüllt. Im Gebiet kleinerer Schichtdicken wird die verallgemeinerte Beziehung nur noch qualitativ bestätigt.

In der Fig. 11 werden die experimentellen Ergebnisse für das Verhältnis der HALL-Koeffizienten R_H/R_{H_0} und der Leitfähigkeiten σ_0/σ mit den aus der Theorie folgenden verglichen. Die theoretischen Kurven ergeben sich aus exakten Lösungen der Gln. (9) und (11) mit $\beta_0 = 0$. Die Lage der experimentellen Kurven ist in dieser Darstellung durch die oben ermittelten Größen l_0, σ_0 und durch den direkt gemessenen HALL-Koeffizienten R_{H_0} bestimmt. Für den Vergleich werden die theoretischen Kurven mit $p = 0{,}5$ herangezogen.

Der experimentell ermittelte HALL-Koeffizient (e_3) stimmt mit der Theorie (t_6) im Gebiet dicker Schichten bis zu $d \approx 450$ Å überein. Dann steigt $R_{H\,(\text{exp})}$ bis zu einer Schichtdicke von $d \approx 80$ Å langsamer an, als es die Theorie fordert. Es folgt nun ein steilerer Anstieg bis $d \approx 50$ Å, der annähernd parallel der theoretischen Kurve folgt. Im Gebiet sehr dünner Schichten tritt ein Abfall auf, der bis zur Schichtdicke $d = 30$ Å verfolgt werden kann. Hier liegt die Grenze der Meßempfindlichkeit für den HALL-Effekt. Die Abweichung der theoretischen von den experimentellen R_H-Werten ist jedoch nicht sehr stark. Im Schichtdickenbereich zwischen 50 Å und 80 Å beträgt sie 13% und geht damit kaum

über die experimentelle Meßgenauigkeit in diesem Schichtdickengebiet hinaus.

Der entsprechende Vergleich von σ_{exp} und σ_{theor} zeigt, daß für dickere Schichten die Übereinstimmung ebenfalls bis zu einer Schichtdicke von $d \approx 450$ Å vorhanden ist. Die Abweichung bis zur Schichtdicke $d \approx 150$ Å ist nur gering. Hier schneiden sich die Kurven (e_1) und (t_3), und im weiteren Verlauf ist die gemessene Leitfähigkeit merklich kleiner, als es die Theorie erwartet. Offensichtlich ist die Voraussetzung der Weglängentheorie — Planparallelität der Grenzflächen — im Gebiet

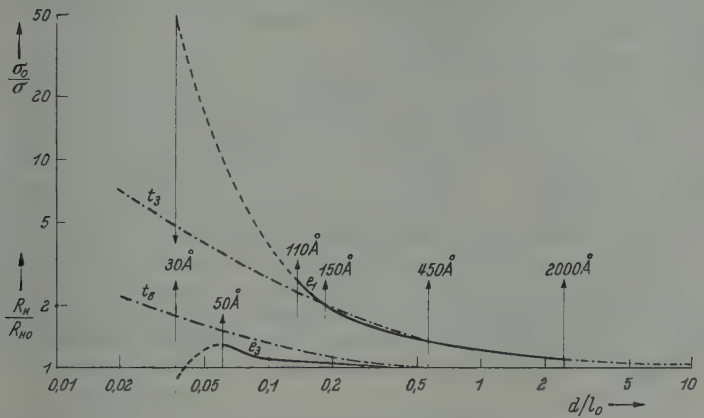


Fig. 11. Die Leitfähigkeit und der HALL-Koeffizient als Funktion der Schichtdicke. e_1: Verlauf der Leitfähigkeit nach den experimentellen Ergebnissen. t_3: Verlauf der Leitfähigkeit nach Tabellenwerten von SONDHEIMER [20]. e_3: Verlauf des HALL-Koeffizienten nach den experimentellen Ergebnissen. t_6: Verlauf des HALL-Koeffizienten nach der graphischen Darstellung SONDHEIMERS [20]. [Wie Fig. 4 aus Formel (9) mit $\beta_0 = 0$.]

sehr dünner Schichten wegen der durch den Aufdampfvorgang hervorgerufenen Oberflächenrauhigkeit nicht mehr erfüllt. Die Abweichung der Leitfähigkeit von den theoretischen Werten ist größer als die des HALL-Koeffizienten. In bezug auf die Oberflächenrauhigkeit ist R_H demnach die unempfindlichere Meßgröße.

Herrn Professor H. MAYER danke ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit. Herrn Professor KOHLER bin ich für eine Diskussion der hier berührten Probleme zu Dank verpflichtet. Ebenfalls danke ich den Herren Dr. NOSSEK und Dr. THOMAS für viele anregende Diskussionen.

Literatur

[1] BARKER, D. B., and W. C. CALDWELL: USA-Bericht AEC-JSC. 215 (1952). — [2] BITTEL, H., u. B. VOSS: Z. Naturforsch. **11a**, 419 (1956). — [3] BLOCH, F.: Z. Physik **52**, 555 (1928); **59**, 208 (1930). — [4] CHAMBERS, R. G.: Proc. Roy. Soc.

Lond., Ser. A **202**, 378 (1950). — [*5*] DINGLE, R.B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **201**, 545 (1950). — [*6*] DRUDE, P.: Ann. Phys. **1**, 566 (1900); **3**, 370 (1900); **7**, 687 (1902); **14**, 936 (1904). — [*7*] ETTINGHAUSEN, A. v., u. W. NERNST: Anz. Akad. Wiss., Wien **1886**, 173. — [*8*] FUCHS, K.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 100 (1938). [*9*] JUSTI, E.: Ann. Phys. (6) **3**, 183 (1948). — [*10*] KOHLER, M.: Ann. Phys. (6) **5**, 99 (1949). — [*11*] KOLÁCEK, F.: Ann. Phys. (4) **39**, 1491 (1912). — [*12*] KRAUTZ, E.: Z. Naturforsch. **5a**, 13 (1950). — [*13*] MAYER, H.: Z. Physik **105**, 725 (1937). — [*14*] MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. 2. Stuttgart 1955. — [*15*] NOSSEK, R.: Z. Physik **142**, 321 (1955). — [*16*] PAULI, W.: Z. Physik **41**, 81 (1927). — [*17*] SOMMERFELD, A.: Naturwiss. **15**, 825 (1927). — [*18*] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik, Bd. 24/2. 1933. — [*19*] SONDHEIMER, E.H.: Phys. Rev. **80**, 401 (1950). — [*20*] SONDHEIMER, E.H.: Adv. Physics **1**, 1 (1952). — [*21*] STEINBERG, J.C.: Phys. Rev. **21**, 22 (1923). — [*22*] STUDER, F.J., and W.D. WILLIAMS: Phys. Rev. **47**, 291 (1935).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 499—506 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal

Eine neue Mikrowaage aus Quarz für Arbeiten im Höchstvakuum*

Von

Herbert Mayer und Klaus Behrndt

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1956)

Für viele Fragestellungen im Gebiet der Physik dünner Schichten ist ein Gerät von großer Wichtigkeit, das Wägungen kleinster Massen unter den Bedingungen des Höchstvakuums ermöglicht. Nachdem einleitend die Hauptanforderungen zusammengestellt werden, denen eine deratige Mikrowaage genügen muß, wird auf Grund einer Übersicht über bisher gebaute Instrumente gezeigt, welcher Weg hier bei der Konstruktion der Waage zu beschreiten ist. Als Ergebnis entsprechender Entwicklungsarbeiten wird eine Mikrowaage aus Quarz beschrieben, die bei einer Genauigkeit bis zu $1 \cdot 10^{-8}$ g in eine Höchstvakuum-Apparatur eingebaut und dort allen notwendigen Prozessen unterworfen werden kann. Die Bedienung erfolgt von außen. Das Instrument ist so robust, daß es allen bei Einbau, Einschmelzen und Ausheizen unvermeidlich auftretenden Beanspruchungen standhält. Die Waage, ihre Herstellung sowie die beim Tarieren usw. vorzunehmenden Vorgänge werden in allen Einzelheiten beschrieben und ihre Arbeitsweise erläutert

A. Einleitung

Es gibt eine große Anzahl physikalischer Probleme, zu deren Bearbeitung die Wägung kleiner und kleinster Massen notwendig ist. Dies gilt besonders für Arbeiten im Gebiet „dünner Schichten". Hier erweist sich eine Mikrowaage, die möglichst schon monoatomare Schichten (oder weniger) genau zu wiegen gestattet, z.B. zu Adsorptions-, Dampfdruckmessungen usw. oder zur Bestimmung der Schichtdicke selbst mitunter als unentbehrlich.

Wenn man die zu untersuchenden Schichten unter besonders sauberen Bedingungen herstellen will und muß, so ist man gezwungen, sie im Höchstvakuum auf einen Träger aufzudampfen. Dann erweist es sich als notwendig, die Wägung — besonders etwa zur Bestimmung der Schichtdicke — im Höchstvakuum vorzunehmen. An eine solche Waage sind eine Reihe von Anforderungen zu stellen. Die wichtigsten von ihnen sind:

1. Die absolute Genauigkeit der Waage muß sehr hoch (Größenordnung 10^{-8} g) sein, sofern das Aufwachsen der zu untersuchenden Schichten von der Monoschicht an aufwärts messend verfolgt werden soll.

* Herrn Professor Dr. S. Valentiner zum 80. Geburtstag.

2. Sie muß in ihren Abmessungen so dimensioniert sein, daß ihr Einbau in eine Höchstvakuum-Apparatur möglich ist.

3. Die im Innern der Apparatur befindliche Waage muß von außen her bedient werden können.

4. Sie muß so robust sein, daß sie allen Beanspruchungen standhalten kann, die sich beim Zuschmelzen der Apparatur, beim Ausheizen, beim Schlagen der Hg-Diffusionspumpe oder anderen mechanischen Stößen ergeben.

5. Zur Herstellung der Waage dürfen nur Materialien Verwendung finden, die das Ausheizen der Apparatur zwecks Entgasung auf über 500° C ohne Strukturänderungen, Deformationen usw. überstehen.

Es ist nicht leicht, all diese Forderungen gleichzeitig zu erfüllen, also eine Mikrowaage zu bauen, die man trotz ihrer hohen Empfindlichkeit starken Beanspruchung aussetzen kann. Über ein solches Gerät, das von uns entwickelt wurde und sehr zufriedenstellend arbeitet, soll im folgenden berichtet werden.

B. Die bisher gebauten Waagen

Von vielen Forschern sind bereits eine große Anzahl von Mikrowaagen hergestellt worden. Ein zusammenfassender Bericht darüber wurde kürzlich von dem einen der Verfasser an anderer Stelle veröffentlicht [*2*]. Die meisten der dort beschriebenen Konstruktionsprinzipien sind hier nicht anwendbar, weil sie den oben aufgestellten Forderungen nicht genügen. Beispielsweise scheiden aus: Die Auftriebswaagen (der Druck in der Apparatur soll nicht geändert werden), die Torsionswaagen (die Durchführung des Torsionsfadens durch die Wand der Apparatur läßt sich kaum höchstvakuumdicht gestalten), einige der elektrischen Methoden (die Isolation der in der Apparatur befindlichen Spulen wäre der Temperatur von über 500° C während des Ausheizens nicht gewachsen) sowie die Gewichtswaagen (Verschiebungen des Reiters auf dem Waagebalken lassen sich im Innern der Höchstvakuum-Apparatur nicht mit hinreichender Genauigkeit vornehmen).

Es ist dagegen möglich, mittels magnetischer Methoden oder durch Anziehung oder Abstoßung elektrisch geladener Kondensatorplatten Momente auszugleichen, die durch Massenänderungen am Waagebalken hervorgerufen werden. Als erster hat Ångström [*1*] eine magnetische Methode bereits im Jahre 1895 erprobt. Er setzte in das eine Gehänge einen kleinen Permanentmagneten ein, der von einem außerhalb der Apparatur aufgebauten Solenoid angezogen werden konnte. Auf diese Weise läßt sich Punkt 3 der oben aufgestellten Forderungen erfüllen und auch Punkt 1 befriedigen, denn es wurden mit Waagen, die nach dem Ångströmschen Prinzip arbeiteten, schon Genauigkeiten von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ g erreicht (vgl. [*2*]).

Um Punkt 5 der Forderungen zu genügen, muß man für die Herstellung des Balkens ein Material mit möglichst hohem Schmelzpunkt und niedrigem Dampfdruck wählen, das außerdem bei höheren Temperaturen keinerlei Umwandlungen erfährt. Ein Metall — z.B. Hartaluminium, das gelegentlich für diesen Zweck verwendet worden ist — kommt daher hier kaum in Frage. Dagegen könnte man leicht an Glas oder Quarz denken. Beide Materialien haben weiterhin den Vorteil, sehr leicht zu sein, und besitzen bei hoher Festigkeit hervorragende elastische Eigenschaften, wobei Quarz das Glas übertrifft. Da endlich auch der thermische Ausdehnungskoeffizient von Quarz niedriger ist und er praktisch keine Gase adsorbiert [*5*], ist er zur Herstellung von Präzisionsinstrumenten dem Glas vorzuziehen. Dafür sprechen ebenfalls die Erfahrungen, die bereits von anderen Autoren bei der Konstruktion von Mikrowaagen gemacht worden sind (vgl. [*2*]). Es sind schon eine Reihe von Quarzwaagen erbaut worden — allerdings nicht für die Benutzung im Höchstvakuum —, die Genauigkeiten von 10^{-8} g und höher aufwiesen (maximal wurden $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ g von PETTERSSON [*4*] erreicht). Derartige Geräte würden also Punkt 1 der Forderungen erfüllen.

Die beiden restlichen Forderungen 2 und 4 engen die konstruktiven Möglichkeiten sehr stark ein, die sich für die Gestaltung eines der wichtigsten Bauteile einer Mikrowaage bieten, nämlich für die Art der die Waage tragenden Mittelschneide. Normale Schneidenanlagen scheiden hier aus, weil einerseits die die Schneiden tragende Platte sehr gut horizontiert werden muß und andererseits die Schneide möglichst immer auf demselben Punkt der Platte aufliegen soll, da sich sonst Nullpunktswanderungen ergeben. Bei einer in eine Höchstvakuum-Apparatur einzubauenden bzw. eingebauten Waage sind solche Bedingungen kaum zu erfüllen. Daher muß die Mittelschneide entweder durch einen dünnen, horizontalen Torsionsfaden oder zwei vertikale Hängefäden ersetzt werden. Die Erfahrungen bei der Entwicklung der Waage zeigten, daß die letztere Art, in besonderer Modifikation, am ehesten geeignet war, die Möglichkeit zur Erfüllung der Forderungen 2 und 4 zu geben.

C. Konstruktion der Mikrowaage

a) Beschreibung der Waage. Die Mikrowaage ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Man erkennt den Waagebalken B, der aus mehreren Quarzstäbchen von etwa 400 μ ⌀ zusammengesetzt ist und eine Länge von rund 140 mm besitzt. An seinem einen Ende ist — gleichsam als Waageteller — das zu bedampfende Glimmerblättchen G befestigt, das bei einer derzeit benutzten Waage eine Kantenlänge von 17,2 bzw. 15,6 mm und damit eine Fläche von 2,86 cm² hat.

Das andere Balkenende trägt — in einem Quarzröhrchen vakuumdicht eingeschmolzen — den kleinen Permanentmagneten P, der hier

aus einem Stückchen Ferroxdure besteht. Mit seiner Hilfe werden die Auslenkungen des Waagebalkens beim Bedampfen des Glimmerblättchens kompensiert.

Das auf der Blättchenseite des Balkens angeordnete Weicheisenstückchen W — ebenfalls in einem Quarzröhrchen eingeschmolzen — dient dem Zweck, in der Apparatur etwaige Änderungen des magnetischen Momentes des Permanentmagneten feststellen zu können. Hierauf wird in Abschnitt b) noch genauer einzugehen sein.

Der Querbalken Q ist mit dem Balken zu einem Kreuz verschmolzen. An seinen Enden sind die beiden den Balken tragenden, vertikalen

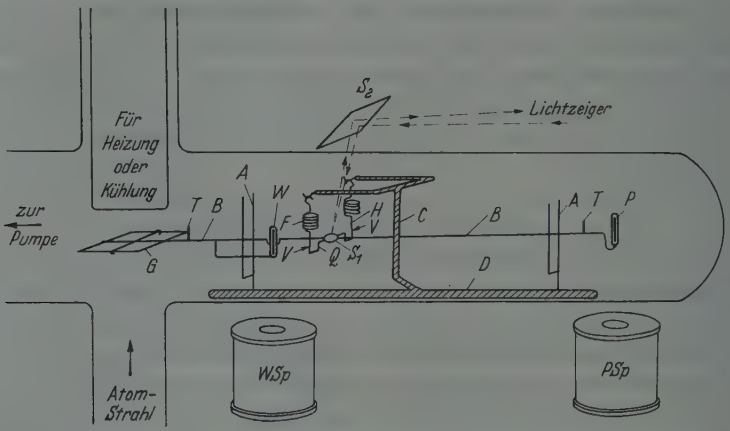


Fig. 1. Die neue Mikrowaage in schematischer Darstellung

Hängefäden H von etwa 70 μ ∅ angeschmolzen. Für die zu Einbau, Einschmelzen und Ausheizen nötige Unempfindlichkeit gegen mechanische Stöße erwies es sich als besonders wichtig, die Hängefäden an ihrem oberen Ende an zwei Schraubenfedern F aus Quarzfäden von etwa 70 μ ∅ zu befestigen. Die Federn haben bei jeweils 5 Windungen einen Innendurchmesser von 6,7 mm. Sie dienen der Aufgabe, Stöße elastisch aufzufangen, die sonst unvermeidlich zu einem Reißen der Verdünnungsstellen V der Hängefäden führen.

Die Federn enden in Haken. Diese sind in Gegenhaken eingehängt, welche sich an dem Quarzhalter C befinden. Haken und Gegenhaken sind nach dem Einhängen miteinander verschmolzen, um etwaige Verschiebungen gegeneinander und die daraus resultierenden Nullpunkts- und Empfindlichkeitsänderungen zu vermeiden.

Der Halter C ist mit dem Quarzstab D verschmolzen. Letzterer ist mit — hier nicht gezeichneten — Federn aus Molybdänblech verbunden, mit deren Hilfe die Waage im Rohr der Vakuum-Apparatur (50 mm ∅) befestigt wird. Nach dem Einbau pressen sich die Federn derart an die

Rohrwand, daß Verschiebungen des Halters im Rohr nicht erfolgen können.

Die beiden Anschlagbügel A — am Quarzstab D angebracht — sollen die vertikalen und seitlichen Schwingbewegungen der Waage begrenzen. Sie sind deswegen von großer Wichtigkeit, weil vor allem beim Abschmelzen der Höchstvakuum-Apparatur (bei der alle Schliffe usw. vermieden werden müssen) starke thermische Luftbewegungen entstehen. Diese führen zu Beanspruchungen der Waage, wie man sie normalerweise keinem derart empfindlichen Instrument zumuten würde.

Am Querbalken ist ein mit Platin bedampfter, winziger Quarzspiegel S_1 zur Ablesung angeschmolzen. — Die am Balken angebrachten beiden Tarieransätze T dienen zur Einstellung des Balkens in die Horizontallage.

Die Anfertigung des Waagebalkens, sein Anschmelzen an den Querbalken, das Befestigen der Magnetchen und des Glimmerblättchens als Waageteller bedürfen — obwohl recht diffiziler Art — hier keiner ausführlichen Erläuterung. Für all diese Arbeiten mit den dünnen Quarzstäben ist eine kleine Gebläseflamme (ähnlich der von NEHER [3] beschriebenen) mit auswechselbaren Düsen unentbehrlich.

Am schwierigsten ist die Herstellung und Anbringung der Hängefäden. Diese müssen auf einem ganz kurzen Stück von etwa 70 μ ∅ auf ungefähr 4 μ ∅ verjüngt sein. Der geringe Durchmesser soll auf einer Länge von ungefähr 0,2 mm konstant bleiben, um dann wieder mit möglichst gleichmäßiger Steigung auf 70 μ anzuwachsen. Die Gesamtlänge dieser „Verdünnungsstelle V" soll nicht mehr als 0,4 bis 0,6 mm betragen. Ihre Herstellung erfolgte unter dem Mikroskop.

Die beiden Hängefäden sind unterhalb der Verdünnungsstellen derart an den Enden des Querbalkens anzuschmelzen, daß sie sich auf der Mitte des halbkugelförmigen Balkenendes befinden. Ferner müssen die Verdünnungsstellen in Höhe des Mittelstückes des Querbalkens — das die Drehachse des Waagebalkens bildet — angebracht sein (vgl. Fig. 1). Das Einhalten dieser, ebenfalls mit dem Mikroskop kontrollierten Bedingung ist deshalb von größter Wichtigkeit, weil die Verdünnungsstellen der Hängefäden bei den Schwingbewegungen des Waagebalkens die Biegegelenke darstellen. Die Verdünnungsstellen müssen daher unbedingt mit der Drehachse zusammenfallen und — um die Biegung an definierter Stelle zu gewährleisten — die beschriebene Gestalt haben.

Wenn der Balken fertiggestellt und mit den Hängefäden verschmolzen ist, wird das Austarieren der Waage damit begonnen, daß an den Tarieransätzen kleine Quarzmengen zugefügt bzw. abgenommen werden. Die Feintarierung erfolgt dadurch, daß in der heißen Sauerstoffflamme winzige Quarzmengen verflüchtigt werden.

Nach dem Tarieren folgt das Einstellen der Empfindlichkeit. Dies geschieht in der Weise, daß man den Balken an einer Stelle vorsichtig erwärmt und einen Balkenarm ganz wenig hinauf- oder herunterbiegt. Dadurch wird die Lage des Schwerpunktes um winzige Beträge geändert. Natürlich ist es notwendig, nach jeder derartigen Operation die Empfindlichkeit der Waage durch Auflegen von Gewichten festzustellen. Wenn man hinreichend vorsichtig vorgeht, so kann man sich sukzessive an den Punkt herantasten, bei dem die Waage labil wird. Ein geringfügiges Senken des einen Balkenarms reicht dann aus, um sehr hohe Empfindlichkeiten zu erzielen.

Wir verwendeten bisher als Eichgewichte kurze Stücke eines Aluminiumdrahtes von etwa 70 μ $\varnothing$. Da ein solches Drahtstück bei 0,92 mm Länge $1 \cdot 10^{-5}$ g wiegt, würde es bei einer Waage mit $G_{abs} = 2 \cdot 10^{-8}$ g/mm bereits einen Ausschlag von 500 mm verursachen. Daraus erkennt man, daß sehr kurze Drahtstücke verwendet werden müssen (bei unseren Versuchen wurden solche von 0,4 bis etwa 2,5 mm Länge benutzt, je nach der Empfindlichkeit der zu eichenden Waage), deren Auflegen und Abnehmen wegen der Adhäsionseffekte usw. recht schwierig ist.

b) Arbeitsweise der Waage. Die Waage kann sowohl als Ausschlags- als auch (vorteilhafter) als Nullinstrument arbeiten. Im letzteren Fall werden die beim Bedampfen des Glimmerblättchens entstehenden Ausschläge mittels des Permanentmagneten *P* (bzw. des darunter aufgestellten Solenoids *Ps*ϕ) kompensiert. Der Strom in dem Solenoid ist dann ein Maß für die Masse der aufgedampften Substanz.

Das Eichen der Waage erfolgt mit Gewichten der beschriebenen Art (wegen anderer Eichmethoden vgl. [*2*]) nach Einbau in die Höchstvakuumzelle, jedoch vor Zuschmelzen derselben. Auf das Glimmerblättchen werden kleine Eichgewichte aufgelegt und der Strom im Solenoid so lange verändert, bis der Lichtzeiger dieselbe Marke wie vor Auflegen des Gewichtes anzeigt (Nullmethode). Dann läßt sich eine Eichkurve „Spulenstrom in *Ps*ϕ als Funktion des Gewichtes" aufnehmen. Diese Eichkurve (*1* in Fig. 2) ist vollkommen linear. Sie gilt nur für einen bestimmten Abstand zwischen Solenoid und Permanentmagnet, eine Abstandsänderung führt zu einem anderen Steigungsmaß der Eichkurve.

Auf der linken Ordinate in Fig. 2 ist weiter der Ausschlag des Lichtzeigers in Millimetern aufgetragen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Ausschlag ebenfalls der Massenänderung an einem Balkenarm genau proportional ist, und zwar bis zu den höchsten Meßwerten von 1000 mm. Diese Tatsache ist besonders für den Fall wichtig, daß man bei kleinen Massenänderungen die Waage als Ausschlagsinstrument („Neigungs-

waage", vgl. [2]) verwenden will. Man kann dann den Ausschlag unmittelbar in die Gewichtszunahme umrechnen. Da bei der Waage, deren Eichkurven in Fig. 2 wiedergegeben sind, $G_{abs} = 5{,}00 \cdot 10^{-8}$ g/mm ist, entspricht einem Ausschlag von 200 mm gerade ein Gewicht von $1 \cdot 10^{-5}$ g.

Es wäre möglich, daß sich beim Ausheizen der Apparatur auf etwa 500° C das magnetische Moment des Permanentmagneten ändert. Etwas Derartiges wäre bei Weicheisen kaum zu befürchten. Wenn trotzdem ein Permanentmagnet zur Kompensation der Massenänderungen verwendet wurde, so geschah es deswegen, weil ein Weicheisenstück keine lineare Eichkurve im Magnetfeld liefern würde. Die Linearität der Kurve ist aber erforderlich, um leicht auf Massen extrapolieren zu können, die kleiner als die Eichgewichte sind.

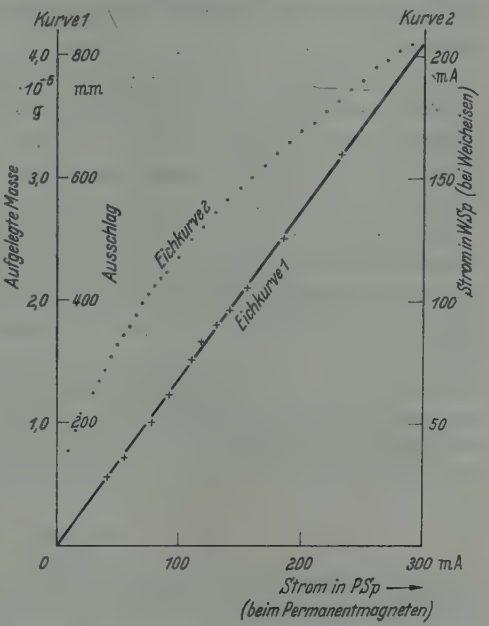


Fig. 2. Eichkurven einer Waage mit $G_{abs} = 5{,}00 \cdot 10^{-8}$ g/mm

Das Auflegen der Gewichte kann nur vor dem Zuschmelzen der Apparatur erfolgen. Aus diesem Grunde muß ein Mechanismus vorgesehen werden, mit dem man etwaige Änderungen des Momentes des Permanentmagneten und damit des zur Rückführung des Waagebalkens notwendigen Stromes in *PSp* feststellen kann. Diesem Zweck dient das auf der Seite des Glimmerblättchens am Waagebalken angebrachte Weicheisenstück *W*. Noch vor dem Ausheizen wurden mittels des Solenoids *WSp* Ausschläge der Waage hervorgerufen, die mit dem Solenoid *PSp* wieder kompensiert wurden. Daraus ergab sich eine weitere Eichkurve (2 in Fig. 2), die den Spulenstrom in *PSp* (beim Permanentmagneten) als Funktion des Stromes in *WSp* (beim Weicheisen) darstellt. Falls nach dem Ausheizen aufgenommene Meßwerte von dieser Eichkurve abweichen, so muß sich das magnetische Moment des Permanentmagneten geändert haben. Da derartige Änderungen ebenfalls nur den Anstieg der Eichkurve *1* modifizieren, ist es möglich, mit Hilfe der Meßwerte nach dem Ausheizen und der Eichkurve *2* auf die nunmehr in *PSp* einzustellenden Ströme umzurechnen.

D. Schlußbemerkungen

Eine Waage der beschriebenen Bauart befindet sich im hiesigen Institut in Betrieb. Sie hat aus Zweckmässigkeitsgründen in diesem Falle nur eine absolute Genauigkeit von $G_{abs} = 5{,}00 \cdot 10^{-8}$ g/mm (mit ähnlichen Waagen haben wir schon Genauigkeiten bis zu $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ g/mm erreicht, die sich sicherlich noch steigern lassen). Das Glimmerplättchen besitzt zur Zeit eine Fläche von 2,86 cm², damit ist die Genauigkeit bezogen auf das Blättchen $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ g/mm · cm². Da z.B. eine Monoschicht von Eisenatomen $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g/cm² wiegt, eine solche von Kaliumatomen $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ g/cm², ist es möglich, schon im Bereich von Monoschichten mit relativ kleinem Fehler zu wiegen.

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die Waage alle in sie gesetzten Erwartungen erfüllt. Sie läßt sich gut in die Apparatur einbauen, vermag den Beanspruchungen zu widerstehen, wird in ihren Eigenschaften — wie Genauigkeit usw. — durch das Ausheizen nicht geändert und arbeitet zufriedenstellend. Eine noch bestehende Schwierigkeit, daß die Waage — zu Schwingungen angeregt — im Höchstvakuum sehr wenig gedämpft ist, soll dadurch beseitigt werden, daß am Waagebalken noch eine geeignete Wirbelstromdämpfung angebracht wird.

Der eine von uns dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, recht herzlich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums sowie die Bereitstellung von Sachmitteln. — Den Herren Dr. Methfessel, Dr. Nossek und Dr. Thomas danken wir für viele anregende Diskussionen.

Literatur

[1] Ångström, K.: Svensk. Vetensk. Selsk. Forh. **9**, 643 (1895); vgl. Emich, F.: Methoden der Mikrochemie, in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. I/3. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1921. — [2] Behrndt, K.: Z. angew. Phys. **8**, 453 (1956). — [3] Neher, H.V.: Kap. V in J. Strong: Procedures in experimental physics. New York: Prentice-Hall Inc. 1951. — [4] Pettersson, H.: A new microbalance and its use. Diss. Göteborg 1914; vgl. Emich, l. c. — [5] Stock, A., u. G. Ritter: Z. phys. Chem. **119**, 333 (1926).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 507—519 (1957)

Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Tübingen

Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems

II. Die nichtstationären Bewegungen

Von

Werner Braunbek und Elmar Sauter

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. Oktober 1956)

Als Fortsetzung des vor kurzem erschienenen ersten Teils werden die *nichtstationären* Bewegungen eines Schwingsystems mit nichtlinearer Federkraft unter Einwirkung einer harmonischen Anregung untersucht. Die Differentialgleichungen erster Ordnung für die langsam veränderliche Amplitude und Phase der Schwingung erlauben im dämpfungsfreien Fall eine strenge erste Integration. Die zweite Integration führt auf elliptische Integrale, die im allgemeinen Schwebungen, in einem Grenzfall aber zeitlich asymptotische Annäherung an den instabilen stationären Schwingungszustand ergeben. Die Diskussion der (u, φ)-Kurvenscharen bei verschiedenen Verstimmungen gestattet einen anschaulichen Überblick über den Verlauf von Amplitude und Phase von einem beliebigen Anfangszustand aus. Auch der Fall sehr kleiner, aber von Null verschiedener Dämpfung läßt sich noch weitgehend behandeln mit dem eindeutigen Ergebnis, *welchem* (von unter Umständen zwei verschiedenen) stabilen stationären Endzustand die Bewegung von einem beliebigen Anfangszustand aus zustrebt.

Bewegungen ohne Dämpfung (stationäre Schwebungen)

In einer vorhergehenden Arbeit[1], die künftig als I zitiert wird, sind aus der reduzierten Bewegungsgleichung:

$$\ddot{\xi} + 2r\dot{\xi} + \omega_1^2 \xi + \tfrac{8}{3}\omega\, \Omega_n^3 \xi^3 = 2\omega \cos \omega t \tag{1}$$

mit dem Lösungsansatz:

$$\xi = u \cos(\omega t + \varphi) \tag{2}$$

die näherungsweise gültigen Differentialgleichungen erster Ordnung für die langsam veränderlichen Modulationsfunktionen $u(t)$ und $\varphi(t)$ abgeleitet worden:

$$\boxed{\begin{aligned} \dot{u} &= -\sin\varphi - r u, \qquad (3)\\ \dot{\varphi} &= -\Omega + \Omega_n^3 u^2 - \frac{\cos\varphi}{u}. \qquad (4) \end{aligned}}$$

[1] Braunbek, W.: Z. Physik **147**, 297 (1957).

Die reduzierte Variable ξ (Dimension: Zeit) und die die Nichtlinearität beschreibende Konstante Ω_n von der Dimension einer Frequenz (positives Ω_n bedeutet mit steigender Amplitude steigende, negatives Ω_n mit steigender Amplitude fallende Frequenz des Systems) sind in I, (3) und (4) erklärt. $\Omega = \omega - \omega_1$ ist die Verstimmung. Ω_n, Ω und r sollen klein gegen die Grundfrequenz ω_1 sein.

Die Gl. (3) ist mit der entsprechenden Gleichung für ein lineares System[2] identisch. Für verschwindende Dämpfung, $r = 0$, reduziert sie sich auf:

$$\dot{u} = -\sin\varphi. \tag{3'}$$

Für ein lineares System ohne Dämpfung (s. A) bestehen die nichtstationären Bewegungen streng aus *„stationären Schwebungen"*, die durch Zusammenwirken der Eigenfrequenz ω_1 und der Zwangsfrequenz ω zustande kommen. Die Modulationsfunktionen sind periodische Funktionen der Zeit mit der Periode Ω. Es soll nun gezeigt werden, daß in der hier betrachteten Näherung dies für beliebige Anfangsbedingungen (u_0, φ_0) auch für das nichtlineare System gilt, nur daß sich die gemeinsame Periode der periodischen Funktionen u und φ in komplizierterer Weise aus Ω und Ω_n errechnet und daß sie für ein bestimmtes Verhältnis Ω/Ω_n auch gegen ∞ gehen kann, so daß dann die nichtstationäre Bewegung trotz fehlender Dämpfung in einer asymptotischen Annäherung an einen stationären Schwingungszustand besteht.

Das Auftreten stationärer Schwebungen bei beliebigen Anfangsbedingungen läßt sich dadurch exakt zeigen, daß das Gleichungssystem (3'), (4) eine geschlossene erste Integration erlaubt und daß die hierbei entstehenden Funktionen $\varphi(u, C)$, wobei C eine erste Integrationskonstante ist, durchweg, d.h. für alle Werte von C, mit (u, φ) als Polarkoordinaten *geschlossene* Kurven darstellen.

Die Integration gelingt am einfachsten mit einem Kunstgriff, der das Ziel hat, das φ-abhängige Glied in (4) zu beseitigen, so daß $\dot{u}$ nur von φ und $\dot{\varphi}$ nur von u abhängt. Hierzu bildet man aus (4):

$$u\dot{\varphi} = -\Omega u + \Omega_n^3 u^3 - \cos\varphi$$

und differenziert noch einmal nach der Zeit:

$$\dot{u}\dot{\varphi} + u\ddot{\varphi} = -\Omega\dot{u} + 3\Omega_n^3 u^2\dot{u} + \sin\varphi\,\dot{\varphi}.$$

Setzt man hierin $\sin\varphi$ aus (3') ein und bringt das dabei entstehende $\dot{u}\dot{\varphi}$ nach links, so wird:

$$2\dot{u}\dot{\varphi} + u\ddot{\varphi} = \frac{1}{u}\frac{d}{dt}(u^2\dot{\varphi}) = -\Omega\dot{u} + 3\Omega_n^3 u^2\dot{u}.$$

[2] AUCH, K., u. W. BRAUNBEK: Ann. Physik (6) **15**, 255 (1955) (künftig zitiert als A). Die dort gegebenen Beziehungen für ein lineares System mit 2 Freiheitsgraden gehen mit $m_2 \to \infty$ in diejenigen für erzwungene Schwingungen (1 Freiheitsgrad) über.

Mit u multipliziert, läßt sich dies sofort integrieren mit dem Ergebnis:

$$u^2\dot{\varphi} = -\frac{1}{2}\Omega u^2 + \frac{3}{4}\Omega_n^3 u^4 + C$$

$$\dot{\varphi} = -\frac{1}{2}\Omega + \frac{3}{4}\Omega_n^3 u^2 + \frac{C}{u^2}. \tag{5}$$

Die Integrationskonstante C hat die Dimension einer Zeit und kann zunächst beliebige positive oder negative Werte haben. Mit (5) ist das Ziel erreicht, $\dot{\varphi}$ nur in Abhängigkeit von u zu erhalten. Man könnte jetzt das System (3'), (5) integrieren. Viel einfacher gewinnt man aber durch Elimination von $\dot{\varphi}$ aus (4) und (5):

$$\boxed{\cos\varphi = -\frac{1}{2}\Omega u + \frac{1}{4}\Omega_n^3 u^3 - \frac{C}{u}}. \tag{6}$$

Dies ist die gesuchte Funktion $\varphi(u, C)$, das erste Integral des Gleichungssystems (3'), (4). Daß in ihm φ nur in der Form $\cos\varphi$ auftritt, zeigt, daß die Kurven (6) in einer Ebene mit (u, φ) als Polarkoordinaten alle geschlossen, daß also u und φ periodische Zeitfunktionen mit derselben Periode sind.

Der zeitliche Ablauf der Bewegung

Für die zweite Integration berechnet man aus (6) $\sin\varphi = \sqrt{1-\cos^2\varphi}$ und setzt dies in (3') ein. Man erhält:

$$\dot{u} = \mp\frac{1}{u}\sqrt{u^2 - (C + \tfrac{1}{2}\Omega u^2 - \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 u^4)^2}$$

($\mp$, je nachdem zu Anfang $\varphi_0 \lesseqgtr 0$ ist), oder mit der Substitution $w = u^2$:

$$\dot{w} = \mp 2\sqrt{w - (C + \tfrac{1}{2}\Omega w - \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 w^2)^2},$$

$$t = \mp\tfrac{1}{2}\int_{u_0^2}^{u^2} \frac{dw}{\sqrt{w - (C + \tfrac{1}{2}\Omega w - \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 w^2)^2}}. \tag{7}$$

Die zweite Integration führt also auf ein elliptisches Integral, u^2 in Funktion der Zeit auf eine elliptische Funktion. Die Periode T der stationären Schwebung erhält man, indem man das Integral (7) über eine geschlossene Kurve in der (u, φ)-Ebene erstreckt, also z.B. mit dem $-$-Zeichen von $u_{\max}^2$ bis $u_{\min}^2$, dann mit dem $+$-Zeichen wieder von $u_{\min}^2$ bis $u_{\max}^2$. Jeder der beiden Anteile liefert dann $T/2$.

T wird ∞, wenn der Radikand $F(w)$ in (7) einen Berührungspunkt mit der w-Achse hat, wenn also für ein bestimmtes $w = w_2$ gleichzeitig $F = 0$ und $dF/dw = 0$ wird. In diesem Fall strebt die Amplitude mit der

Zeit asymptotisch dem Wert $u_2 = \sqrt{w_2}$ zu. (Der Index 2 wurde gewählt, weil dieses stationäre u_2 dem Punkt R_2 in Fig. 1a, I, entspricht.)*

Für die asymptotische Bewegungsform müssen die Bedingungen erfüllt sein:

$$F(w_2) = w_2 - (C + \tfrac{1}{2}\Omega w_2 - \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 w_2^2)^2 = 0 \tag{8}$$

$$F'(w_2) = 1 - (\Omega - \Omega_n^3 w_2)(C + \tfrac{1}{2}\Omega w_2 - \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 w_2^2) = 0. \tag{9}$$

Und außerdem, da ja der Radikand in der Umgebung des Berührungspunktes positiv sein muß:

$$F''(w_2) = -\tfrac{1}{2}(\Omega - \Omega_n^3 w_2)^2 + \Omega_n^3 (C + \tfrac{1}{2}\Omega w_2 - \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 w_2^2) \geq 0. \tag{10}$$

Durch Elimination von w_2 aus (8) und (9) erhält man für C, Ω und Ω_n die Bedingung:

$$C^3\Omega_n^3 = -\tfrac{27}{128} + \tfrac{9}{16} C\Omega - \tfrac{1}{4} C^2\Omega^2 \overset{+}{(-)} \tfrac{1}{2}(\tfrac{9}{16} - C\Omega)^{\frac{3}{2}}. \tag{11}$$

Durch die Ungleichung (10) wird das —-Zeichen vor der Wurzel ausgeschlossen. Der reelle $C\Omega_n$-Wert hängt daher im Bereich $-\infty < C\Omega < 9/16$ eindeutig von $C\Omega$ ab. (C, Ω und Ω_n können innerhalb der oben gegebenen Einschränkung positiv oder negativ sein.) Dividiert man (11) durch $C^3\Omega^3$, so erhält man $(\Omega/\Omega_n)^3$ in Funktion von $C\Omega$, und durch eine (nicht explizit durchführbare) Elimination von $C\Omega$ hieraus und aus (11) auch Ω/Ω_n in Funktion von $C\Omega_n$. Diese Funktion hat das Aussehen von Fig. 1. Ihre Diskussion ergibt, daß sie im ganzen Wertebereich $C\Omega_n \leqq \frac{3}{16}\sqrt[3]{4}$, in dem allein sie reelle Werte hat, durchweg positiv und monoton fallend ist und bei $C\Omega_n = \frac{3}{16}\sqrt[3]{4}$ ihren niedrigsten Wert $\frac{3}{2}\sqrt[3]{2}$ erreicht.

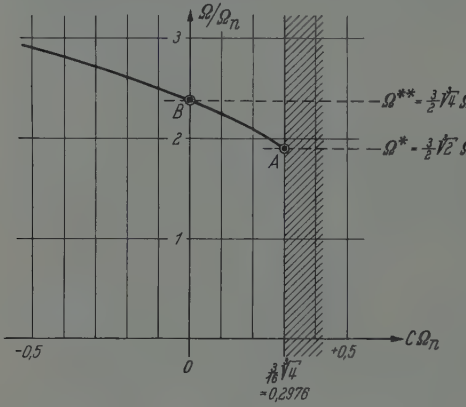


Fig. 1. Die kritische Verstimmung in Funktion des Parameters

Dies zeigt, daß der asymptotische Bewegungszustand nur möglich ist für

$$C\Omega_n \leqq \tfrac{3}{16}\sqrt[3]{4}, \tag{12}$$

ferner:

$$\frac{\Omega}{\Omega_n} \leqq \frac{3}{2}\sqrt[3]{2} \quad (\Omega \text{ und } \Omega_n \text{ also } \textit{gleiches} \text{ Vorzeichen})$$

* Die hier mit u_2 bezeichnete Größe hat nichts mit dem u_2 von I zu tun, das in der alten Bedeutung hier nirgends mehr vorkommt.

oder:

$$|\Omega| \geqq |\Omega^*| = \tfrac{3}{2}\sqrt[3]{2}\,|\Omega_n| \approx 1{,}90\,|\Omega_n|\,. \tag{13}$$

Die Grenze $|\Omega^*|$ (Punkt A) ist nach I, (16) identisch mit dem $|\Omega|$-Wert, bei dem die dämpfungsfreie Resonanzkurve eine senkrechte Tangente besitzt, von dem an aufwärts also 3 statt 1 stationäre Lösungen vorhanden sind. Die asymptotische Bewegung nähert sich der *instabilen* stationären Lösung R_2 an.

Je kleiner $C\,\Omega_n$ wird, desto größer wird nach Fig. 1 bei gegebenem Ω_n das $|\Omega|$ für die asymptotische Bewegung. Speziell für $C = 0$ (Punkt B) wird:

$$\left.\begin{aligned} \Omega = \Omega^{**} &= \tfrac{3}{2}\sqrt[3]{4}\,\Omega_n \\ &\approx 2{,}3811\,\Omega_n\,. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

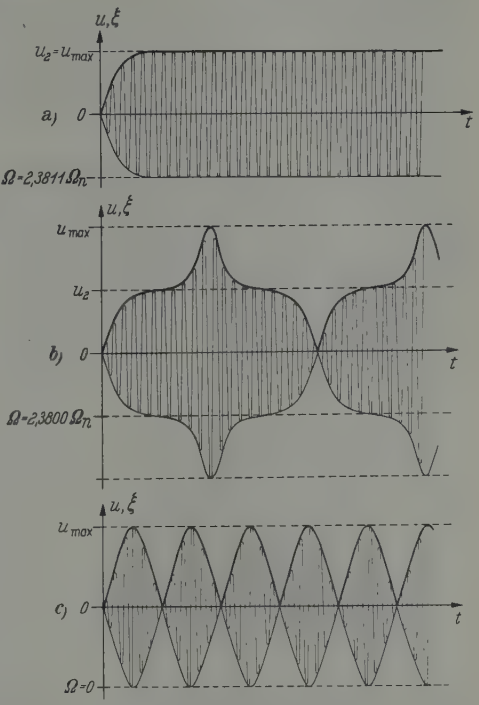


Fig. 2 a—c. Zeitkurven des Ausschlags ξ und der Amplitude u bei drei verschiedenen Verstimmungen

$C = 0$ bedeutet nach (6) den einzigen Wert der Integrationskonstanten, für den die Amplitude u auch den Wert Null annehmen kann. Er entspricht also vor allem auch der *Anfangsbedingung* $u_0 = 0$ [neben anderen Anfangsbedingungen (u_0, φ_0), die (6) ebenfalls mit $C = 0$ erfüllen].

Mit $C = 0$ gehört in (6) zu $u_0 = 0$ auch $\cos\varphi_0 = 0$, und da u definitionsgemäß positiv ist, $\dot{u}$ bei $u_0 = 0$ also ebenfalls positiv sein muß, folgt mit (3′) $\varphi_0 = -\pi/2$. Wenn das System also aus der *Ruhe* aufgeschaukelt wird, folgt es der Zwangskraft zunächst mit einer um 90° nacheilenden Phase, wie dies auch (s. A) bei einem linearen System der Fall ist.

Der zeitliche Verlauf der Amplitude u nach (7) bei Aufschaukeln aus der Ruhe ($C = 0$) ist in Fig. 2 für drei Fälle gezeichnet (alle im gleichen Zeit- und Amplitudenmaßstab):

a) asymptotischer Fall; $|\Omega| = |\Omega^{**}| \approx 2{,}3811\,|\Omega_n|$;

b) $|\Omega| = 2{,}3800\,|\Omega_n|$, also nur sehr wenig kleiner als $|\Omega^{**}|$;

c) $|\Omega| = 0$, d. h. wesentlich kleiner als $|\Omega^{**}|$.

2a zeigt die Form der asymptotischen Annäherung an den stationären Amplitudenwert $u_2 = \sqrt[3]{2}\,\Omega_n^{-1}$, 2c eine normale Schwebung, wie sie bei den meisten Ω-Werten auftritt, wobei die Amplitude periodisch zwischen einem Maximalwert $u_{\max}$ und 0 schwankt. Am interessantesten ist aber der Verlauf 2b. Auch hier schwankt zwar die Amplitude periodisch zwischen einem $u_{\max}$ und 0 aber sie verharrt zwischendurch jeweils längere Zeit in der Nähe der instabil stationären Amplitude u_2. Dies liegt daran, daß der Radikand $F(w)$ in (7) an dieser Stelle zwar nicht mehr Null wird, aber einen sehr kleinen Minimalwert durchläuft, was ohne große Änderung von w bzw. u einen starken Zeitzuwachs liefert.

Maximalwert-Resonanzkurve

Da bei der dämpfungsfreien, von der Ruhe aus aufgeschaukelten Schwingung im allgemeinen auch nach unendlich langer Zeit keine stationäre Bewegung auftritt, kann man für sie auch keine eigentliche Resonanzkurve angeben. Die üblicherweise gezeichnete Resonanzkurve ohne Dämpfung (I, Fig. 1) gibt die möglichen stationären Amplituden ohne Rücksicht darauf, ob und wie sie erreicht werden. Man kann aber statt der stationären auch die *maximalen*, bei den *Schwebungen* erreichten u-Werte in Abhängigkeit von Ω auftragen. Da nach (6) im Bereich $-1 < \cos\varphi < +1$ die Steigung $d(\cos\varphi)/du$ nirgends ∞ wird, können Höchstwerte von u nur für $\cos\varphi = -1$ oder für $\cos\varphi = +1$ auftreten. Für die maximalen u-Werte muß daher die Gleichung gelten (mit $C = 0$):

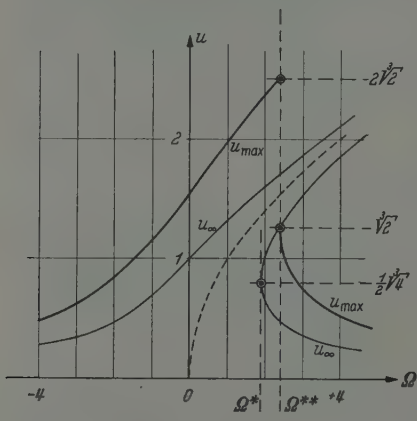


Fig. 3. Die „Maximalwert-Resonanzkurve" für die bei den Schwebungen von der Ruhe aus erreichten maximalen Amplituden

$$-\tfrac{1}{2}\Omega u_{\max} + \tfrac{1}{4}\Omega_n^3 u_{\max}^3 = \pm 1, \quad (15)$$

auf deren Ähnlichkeit mit der Gl. I (14) der gewöhnlichen Resonanzkurve hingewiesen sei.

Wie nachher noch genauer begründet werden wird, ist in (15) bei positivem Ω_n für $\Omega < \Omega^{**}$ das positive Zeichen [für das negative hat in diesem Fall (15) gar keine positive Wurzel], für $\Omega \geqq \Omega^{**}$ das negative Zeichen zu nehmen. (Für negatives Ω_n ist es umgekehrt.) Im zweiten Fall hat (15) *zwei* positive Wurzeln, die, wie man sich leicht überzeugt, gerade für $\Omega = \Omega^{**}$ zusammenfallen. Oberhalb dieser Grenze stellt die *kleinere* der beiden Wurzeln die von der Ruhe aus erreichte Maximalamplitude dar.

In Fig. 3 ist das so erhaltene $u_{\max}$ in Funktion von Ω zusammen mit dem u_∞ der gewöhnlichen Resonanzkurve, aufgezeichnet. Die Unstetigkeit von $u_{\max}$ liegt also nicht, wie man zunächst vermuten könnte, bei der Verstimmung Ω^*, bei der die gewöhnliche Resonanzkurve eine senkrechte Tangente besitzt, sondern bei der $\sqrt[3]{2} \approx 1{,}26$ mal größeren Verstimmung Ω^{**}.

Zeigerdiagramme der dämpfungsfreien Bewegung

Um auch für andere Anfangsbedingungen als $u_0 = 0$, $\varphi_0 = -\pi/2$ einen Überblick über den Verlauf der Amplitude u und der Phase φ der Schwingung zu erhalten, genügt es ebenfalls, falls man auf die Darstellung des genauen Zeitablaufes verzichtet, bei der ersten Integration der Ausgangsdifferentialgleichungen, also bei Gl. (6), stehenzubleiben. Faßt man u und φ als ebene Polarkoordinaten auf und zeichnet mit festem Ω_n und Ω eine Kurvenschar (6) mit Parameter C, so stellen die dabei entstehenden geschlossenen Kurven *Zeigerdiagramme* für die komplexe Amplitude der Schwingung dar, aus denen für eine beliebige Anfangsbedingung (u_0, φ_0) der weitere Verlauf der Amplitude und Phase ersichtlich ist.

Die Kurvenscharen, deren Kurven alle von vierter Ordnung sind [zu erkennen bei Umschreiben von (6) auf kartesische Koordinaten], haben merklich verschiedenes Aussehen je nach dem Bereich, in dem Ω/Ω_n liegt. In Fig. 4 sind die Kurvenschaaren für *positives* Ω_n für vier verschiedene Bereiche dargestellt, und zwar:

4a:	$\Omega < 0$ (speziell: $\Omega = -\Omega_n$)	
4b:	$0 < \Omega < \Omega^*$	$(\Omega = \Omega_n)$
4c:	$\Omega^* < \Omega < \Omega^{**}$	$(\Omega = 2{,}2\,\Omega_n)$
4d:	$\Omega^{**} < \Omega$	$(\Omega = 3\Omega_n)$.

Damit die Kurven für alle positiven Ω_n gültig sind, ist als Radiusvektor $\Omega_n u$, als Parameter $\Omega_n C$ eingetragen, da (6) sich ja in der Form schreiben läßt:

$$\cos\varphi = -\frac{1}{2}\cdot\frac{\Omega}{\Omega_n}(\Omega_n u) + \frac{1}{4}(\Omega_n u)^3 - \frac{\Omega_n C}{\Omega_n u}. \qquad (6')$$

Für negative Ω_n braucht man die Kurven nur an der $(\varphi = \pm\pi/2)$-Achse zu spiegeln, bei den Gültigkeitsbereichen $<$ durch $>$ zu ersetzen und für Ω^* und Ω^{**} die negativen Werte zu nehmen.

Die Richtung, in der der Systempunkt die Kurven durchläuft, ist durch Pfeile angegeben.

Die Parameterwerte, für welche in Fig. 4 Kurven gezeichnet wurden, sind:

4a: $\Omega_n C = +1;\ +0{,}5;\ 0;\ -0{,}395$ (isolierter Punkt);

4b: $+1;\ +0{,}5;\ 0;\ -0{,}5;\ -1;\ -1{,}432$ (isolierter Punkt);

4c: $+1;\ +0{,}5;\ +0{,}241$ (Kurve + isolierter Punkt);
$+0{,}1325$ (Doppelpunktskurve); 0;
$-1;\ -2;\ -2{,}793$ (isolierter Punkt);

4d: $+1;\ +0{,}5;\ +0{,}1700$ (Kurve + isolierter Punkt);
0 (zwei getrennte Kurven);
$-0{,}611$ (Doppelpunktskurve);
$-1;\ -2;\ -3;\ -4{,}06$ (isolierter Punkt).

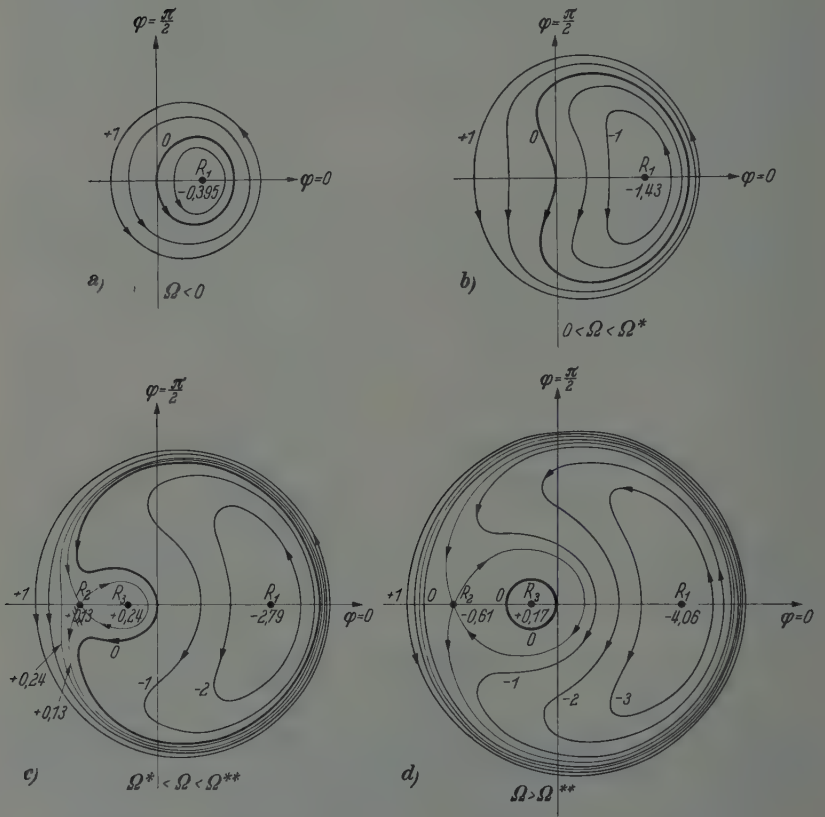


Fig. 4 a—d. Zeigerdiagramme der langsam veränderlichen Amplitude und Phase ungedämpfter nichtstationärer Schwingungen für verschiedene Verstimmungen. (Die Parameterwerte sind teilweise an den Kurven angeschrieben)

Die Kurven für die unterstrichenen $\Omega_n C$-Werte sind stärker ausgezogen; die Parameterwerte sind der Übersichtlichkeit halber nur zum Teil an den Kurven angeschrieben. Nach außen können bei allen vier Kurvenscharen noch beliebig viele Kurven für höhere Parameterwerte als $+1$ zugefügt gedacht werden.

Aus den Kurvenscharen der Fig. 4 ist folgendes zu ersehen:

a) $\Omega < 0$: Alle Kurven sind an jeder Stelle gegen die Innenseite hin konkav. Auf der $(\varphi = 0)$-Halbachse liegt ein singulärer Punkt R_1 (isolierter Punkt).

Grenze $\Omega = 0$: Hier wechselt die Nullkurve ihre konkave Seite am Nullpunkt.

b) $0 < \Omega < \Omega^*$: Es treten teilweise nierenförmige Kurven auf. Noch immer gibt es *einen* singulären (isolierten) Punkt R_1 auf der $(\varphi = 0)$-Halbachse.

Grenze $\Omega = \Omega^*$: Von hier ab tritt in jeder Kurvenschar eine schleifenförmige Kurve mit Doppelpunkt (bei $\Omega = \Omega^*$ selbst: Spitzenpunkt) auf.

c) $\Omega^* < \Omega < \Omega^{**}$: Für ein gewisses C-Intervall treten jetzt Kurven auf, die aus zwei getrennten Ästen bestehen. Die Grenze zwischen diesen und den aus einem Ast bestehenden Kurven mit kleinerem C wird durch die Kurve mit Doppelpunkt gebildet. Es gibt jetzt in der Kurvenschar drei singuläre Punkte: den isolierten Punkt R_1 auf der $(\varphi = 0)$-Halbachse, den Doppelpunkt R_2 und den isolierten Punkt R_3, beide auf der $(\varphi = \pi)$-Halbachse.

Grenze $\Omega = \Omega^{**}$: Die schleifenförmige Kurve geht durch den Nullpunkt.

d) $\Omega > \Omega^{**}$: Hier gilt dasselbe wie bei c), nur daß jetzt die schleifenförmige Kurve in die rechte Halbebene übergreift, so daß die durch den Nullpunkt gehende Kurve sich ganz in der linken Halbebene schließt und nur *einen* Ast einer zweiastigen Kurve darstellt.

Die singulären Punkte der Fig. 4 entsprechen den stationären Schwingungen von I, und zwar entsprechen die isolierten Punkte R_1 und R_3 offensichtlich den stabilen, der Doppelpunkt R_2 der instabilen stationären Lösung (s. I, Fig. 1a mit entsprechenden Bezeichnungen auf der Resonanzkurve; drei stationäre Lösungen treten tatsächlich ab $\Omega = \Omega^*$ auf).

Aus den Kurvenscharen der Fig. 4 gehen auch zwanglos alle Feststellungen hervor, die wir auf S. 512 bei der Maximalwert-Resonanzkurve über die Zeichenwahl in Gl. (15) und über die Auswahl der kleineren Wurzel (die größere würde den linken Schnittpunkt des anderen Kurvenastes, der nicht durch den Nullpunkt geht, bedeuten) vorweggenommen haben. Auch der Grund der Unstetigkeit der Maximalamplitude bei $\Omega = \Omega^{**}$ wird jetzt sehr anschaulich: Hier springt bei steigendem Ω die Nullpunktskurve von dem nierenförmigen Typ mit

seinem Schnittpunkt auf der ($\varphi = 0$)-Halbachse mit großem $u_{\max}$ auf den inneren Ast des zweiastigen Typs mit seinem Schnittpunkt auf der ($\varphi = \pi$)-Halbachse mit kleinerem $u_{\max}$. Gleichzeitig springt hierbei die Phase der Schwingung mit Maximalamplitude um 180°.

Auch der Zusammenhang mit den Zeitkurven Fig. 2 läßt sich leicht herstellen: 2a entspricht dem Fall $\Omega = \Omega^{**}$, wo die Nullpunktskurve gerade den Doppelpunkt besitzt, der in diesem Fall gleichzeitig u_∞ und $u_{\max}$ darstellt und erst in unendlich langer Zeit asymptotisch erreicht wird. 2b entspricht einem Fall, wo die Nullpunktskurve vom nierenförmigen Typ ist, jedoch sehr nahe an den Doppelpunkt einer benachbarten Doppelpunktskurve heranführt und dort vom Systempunkt äußerst langsam durchlaufen wird. Nachdem der Systempunkt längere Zeit in der Nähe des Doppelpunktes (also mit Amplitude nahe u_2 verweilt hat, wandert er schließlich doch weiter und gelangt dann verhältnismäßig rasch zu dem größeren Maximalwert $u_{\max}$, der zu dem Schnittpunkt der nierenförmigen Kurve mit der ($\varphi = 0$)-Halbachse gehört. Die Fig. 2c endlich entspricht dem Grenzfall $\Omega = 0$ zwischen Fig. 4a und b und bietet im übrigen einen „normalen" Fall.

Schließlich läßt sich aus den Fig. 4c und d der Charakter der Instabilität der stationären Lösung R_2 entnehmen. In der unmittelbaren Umgebung des Doppelpunktes verhält sich der Systempunkt verschieden, je nachdem, in welchem der vier Zwickel der Doppelpunktskurve er liegt. Aus dem rechten oder oberen Zwickel läuft er in der Nähe der kleinen Schleife vom Doppelpunkt weg mit abnehmender Amplitude, aus dem linken oder unteren Zwickel in der Nähe der großen Schleife mit zunehmender Amplitude. Liegt der Systempunkt aber genau auf dem von links oben nach rechts unten durch den Doppelpunkt gehenden Linienelement der Kurve, so läuft er (von beiden Seiten!) asymptotisch in den Doppelpunkt hinein.

In der unmittelbaren Umgebung der *stabilen* singulären Punkte R_1 und R_3 andererseits gehen, wie eine Entwicklung von (6) in diesen Gebieten zeigt, die (u, φ)-Kurven nicht etwa in Kreise, sondern in *Ellipsen* über, und zwar um R_1 in stehende, um R_3 in liegende Ellipsen. Das Achsenverhältnis (vertikale:horizontale Achse) hängt von Ω/Ω_n ab und geht bei positivem Ω_n bei R_1 von wenig über 1 bei großem, negativem Ω/Ω_n über $\sqrt{3}$ bei $\Omega = 0$ bis zu beliebig großen Werten bei großen positivem Ω/Ω_n, bei R_3 von 0 im Grenzfall $\Omega = \Omega^*$ bis zu wenig unter 1 bei großem positivem Ω/Ω_n.

Bewegungen mit Dämpfung

Bei $r \neq 0$ führt der zur Integration von (3') und (4) angewandte Kunstgriff nicht zum Ziel und ist auch auf anderem Wege keine geschlossene erste Integration des Systems (3), (4) möglich. Man kann sich

jedoch klar machen, daß die Bahnen des Systempunktes eines gedämpften Systems in der (u, φ)-Polarebene keinesfalls mehr geschlossene Kurven sein können, da die Energiedissipation das gleichmäßige „Ein- und Ausatmen" von Energie, das den geschlossenen Kurven entspricht, einseitig stört. Die Systemkurven werden sich vielmehr spiralartig asymptotisch an einen der stabilen singulären Punkte heranwinden, die übrigens (s. I) auch selbst gegenüber dem dämpfungsfreien Fall etwas verlagert sind. *Wie* dieses Heranwinden im einzelnen geschieht, und insbesondere zu *welchem* von zwei möglichen Konvergenzpunkten R_1 und R_3 die Bewegung von einer gegebenen Anfangsbedingung (u_0, φ_0) aus hintendiert, ist im allgemeinen Fall sehr schwierig zu sagen. Erfordert dies doch eine Untersuchung, die weit über eine Stabilitätsbetrachtung hinausgeht, bei der ja nur das Verhalten der Systemkurven in infinitesimaler Umgebung eines singulären Punktes von Wichtigkeit ist.

Beschränkt man sich indessen auf so kleine Dämpfung, daß nicht nur, wie schon in I, (2) vorausgesetzt war, $r \ll \omega_1$, sondern sogar $r \ll \Omega$ ist, daß also nicht nur während einer vollen Schwingung, sondern sogar während einer vollen Schwebung die Amplitude sich durch die Dämpfung relativ wenig ändert, so lassen sich beide Fragen beantworten. In diesem Fall durchläuft nämlich der Systempunkt *nahezu* eine der dämpfungsfreien Kurven der Fig. 4, kommt allerdings nach einem Umlauf nicht mehr genau an den Ausgangspunkt (u_0, φ_0) zurück. Man kann die Bewegung offenbar so beschreiben, daß während des Umlaufs des Systempunktes der Parameter C der Kurve sich *langsam ändert*, und braucht nun nur einen Ausdruck für die Änderungsgeschwindigkeit $\dot{C}$ zu suchen.

Löst man (6) nach C auf und differenziert, so kommt

$$\dot{C} = (-\Omega u + \Omega_n^3 u^3 - \cos\varphi)\,\dot{u} + u\,\dot{\varphi}\sin\varphi .$$

Beim Einsetzen von $\dot{u}$ und $\dot{\varphi}$ nach (3) und (4) fallen, wie es sein muß, alle Glieder bis auf das mit r weg:

$$\dot{C} = u\,\dot{\varphi}\,\dot{u} + u\,\dot{\varphi}\sin\varphi = -r u^2 \dot{\varphi} . \tag{16}$$

Gl. (16) zeigt, daß sich der Parameter C während eines Umlaufes nur bei solchen Kurven monoton ändert, bei denen φ monoton verläuft, die also den Nullpunkt so umschließen, daß kein Nullpunktsstrahl sie mehr als einmal schneidet. Bei den anderen Kurven der Fig. 4 wechselt $\dot{\varphi}$ während eines Umlaufes 2- oder sogar 4mal sein Vorzeichen, und ebenso $\dot{C}$. Die gedämpfte Kurve kann dann teils außerhalb, teils innerhalb der ungedämpften verlaufen.

Man definiert daher zweckmäßig ein über einen Umlauf gemitteltes $\overline{\dot{C}}$ durch

$$\overline{\dot{C}} = \frac{\Delta C}{T}, \tag{17}$$

wo T die Schwebungsperiode, die Dauer eines Umlaufes, und

$$\Delta C = -r \oint u^2 \, d\varphi \tag{18}$$

die nach (16) über einen ganzen Umlauf einer geschlossenen Kurve integrierte C-Änderung ist. Das Integral in (18) ist aber nichts anderes als der doppelte von der geschlossenen Kurve eingeschlossene Flächeninhalt (auch dann, wenn $\dot{\varphi}$ mehrmals sein Vorzeichen wechselt!). Drückt man diesen als Funktion $F(C)$ ihres Parameters C aus (was allerdings nicht explizit möglich ist), so erhält man — unter Verwischung der komplizierten Schwankungen während eines Umlaufes — für den „ausgebügelten" Verlauf von C aus (17) und (18) die Differentialgleichung:

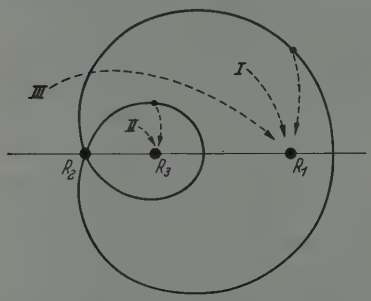


Fig. 5. Zuordnung der verschiedenen Gebiete zu den stationären Endzuständen bei sehr schwacher Dämpfung

$$\dot{C} = -\frac{2r}{T(C)} F(C). \tag{19}$$

Da mit Annäherung an einen stabilen singulären Punkt $F(C)$ gegen Null geht, $T(C)$ aber nicht Null wird, liefert (19) tatsächlich ein asymptotisches Hineinwinden in den singulären Punkt.

An Hand des Vorzeichens von $F(C)$, das sich aus dem Umlaufsinn der Kurven in Fig. 4 ergibt, läßt sich nun leicht vollends zeigen, daß von jeder geschlossenen Systemkurve aus die gedämpfte Bewegung monoton über die *innerhalb* liegenden Systemkurven zu dem *innerhalb* liegenden singulären Punkt strebt. Es gibt hier folgende Fälle:

a) Nur *ein* singulärer Punkt R_1. Dieser hat das kleinste C (negativ!) aller Systemkurven. Alle Systemkurven haben positives F, also negatives $\dot{C}$. Die Bewegung tendiert nach R_1.

b) Zwei stabile singuläre Punkte R_1 und R_3. R_1 stellt ein (absolutes) Minimum, R_3 ein (relatives) Maximum von C dar. Es gibt drei Sorten von Systemkurven (Gebiete I, II und III Fig. 5, die durch die Doppelpunktskurve voneinander abgegrenzt werden).

Gebiet I: F positiv; $\dot{C}$ negativ; Tendenz nach R_1,

Gebiet II: F negativ; $\dot{C}$ positiv; Tendenz nach R_3,

Gebiet III: F positiv; $\dot{C}$ negativ; Systempunkt nähert sich der Doppelpunktskurve, überschreitet diese, gelangt dabei in das Gebiet I und tendiert weiter nach R_1.

Von einem Ausgangspunkt *auf* der Doppelpunktskurve strebt die Bewegung nach R_1 oder nach R_3, je nachdem der Ausgangspunkt auf der Grenze zwischen I und III oder auf der Grenze zwischen I und II liegt.

Beachtet man die Lage der $(C=0)$-Kurven nach Fig. 4 für die verschiedenen Verstimmungsbereiche, so findet man das interessante Ergebnis, daß von der von der Ruhe aufgeschaukelten gedämpften Bewegung zwischen Ω^* und Ω^{**} noch der Punkt R_1, d.h. der höhere stabile Ast der Resonanzkurve, und erst oberhalb Ω^{**} (bei positivem Ω_n) der Punkt R_3, der tiefere stabile Ast der Resonanzkurve, angestrebt wird.

All dies gilt allerdings streng nur in der Grenze verschwindend geringer Dämpfung. Bei größerer Dämpfung kann z.B. in Fig. 4c eine Bewegung, die vom Nullpunkt (Ruhe) ausgeht und deren Systempunkt zunächst (negatives $\dot{\varphi}$!) nach außen von der ungedämpften Nullkurve abweicht, sich dabei schon so weit von dieser entfernen, daß sie über die Doppelpunktskurve hinweg in das Gebiet II eindringt und dann unweigerlich vom Punkt R_3 eingefangen wird, wogegen sie bei geringer Dämpfung bei R_1 gelandet wäre.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 520—530 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Münster

Über zeitliche Folge und Größenverteilung von BARKHAUSEN-Sprüngen

Von

KARLHEINZ JOST

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 31. Oktober 1956)

Aus den beim BARKHAUSEN-Effekt auftretenden Spannungsimpulsen kann auf die Größenverteilung der einzelnen ummagnetisierten Volumina geschlossen werden. Die Sprungzahlen nehmen mit wachsender Feldaussteuerung der Probe zu. Messungen an Eisen-Nickel-Legierungen ergaben, daß für das Auftreten einer bestimmten Sprunggröße eine Mindestaussteuerung notwendig ist. Dies ist zu erwarten, wenn die räumliche Verteilung der Hindernisse für den Wandablauf eine Teilordnung aufweist.

Die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen BARKHAUSEN-Sprünge entspricht nicht einer statistischen Impulsfolge. Es zeigte sich, daß der Ablauf der Einzelvorgänge durch die Probenform beeinflußt wird. In einer Probe mit großem Entmagnetisierungsfaktor entsteht durch jeden einzelnen Sprung ein entmagnetisierendes Feld. Durch dieses Gegenfeld können die folgenden Meßergebnisse gedeutet werden: Beim Verkürzen einer Probe nimmt bei gleicher gesamter Magnetisierungsänderung die Zahl der kleinen Sprünge zu und die der großen dafür ab. Die für das Auftreten einer bestimmten Sprunggröße notwendige Mindestaussteuerung der Induktion wächst beim Verkürzen der Probe. Bei kurzen Proben nimmt die statistische Abhängigkeit aufeinanderfolgender Sprünge zu, kleine zeitliche Abstände zwischen zwei Sprüngen treten seltener auf, als im statistisch unabhängigen Fall zu erwarten ist. Die Probenform beeinflußt also den Ablauf der Einzelvorgänge ganz entscheidend; sie äußert sich nicht nur durch eine Scherung der Magnetisierungskurve.

I. Einleitung

1919 konnte BARKHAUSEN[1] zeigen, daß das Magnetisieren eines ferromagnetischen Körpers zum Teil in Sprüngen erfolgt. Diese Sprünge kann man als kleine Spannungsstöße in einer den ferromagnetischen Körper umgebenden Spule nachweisen. Wie man heute weiß, entsteht ein derartiger Spannungsimpuls durch die irreversible Verschiebung einer BLOCH-Wand.

Aus den meßtechnisch erfaßbaren Spannungsimpulsen ergeben sich für die bei einem Elementarvorgang ummagnetisierten Volumina Werte von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-10} cm^3. Das mittlere „Sprungvolumen" ist stark materialabhängig[2, 3]. Eine Messung der Größenverteilung

[1] BARKHAUSEN, H.: Phys. Z. **20**, 401—402 (1919).

[2] BOZORTH, R.M.: Phys. Rev. **34**, 772—784 (1929).

[3] BOZORTH, R.M., and J.F. DILLINGER: Phys. Rev. **35**, 733—752 (1930).

der Spannungsimpulse bei gegebenem Magnetisierungsvorgang liefert einen Anhalt für das Verteilungsgesetz der vorkommenden Sprungvolumina[4, 5, 6]. Die untere Grenze der Größenverteilungskurven ist durch das Eigenrauschen des bei der Messung verwendeten Verstärkers gegeben.

Während über die Größenverteilung der einzelnen BARKHAUSEN-Sprünge in der Literatur ein recht umfangreiches Beobachtungsmaterial vorliegt, ist zu der Frage einer Gesetzmäßigkeit der zeitlichen Aufeinanderfolge einzelner Sprünge bisher wenig bekannt.

Die Gestalt der Magnetisierungskurve hängt vom Werkstoff und von der Form des ferromagnetischen Körpers ab (Scherung infolge des entmagnetisierenden Feldes). Beim Magnetisieren von Proben desselben Materials, die sich jedoch in ihrer Form unterscheiden, ist durch die Wirkung des entmagnetisierenden Feldes ein Unterschied im Ablauf der Elementarvorgänge zu erwarten. Einen derartigen Einfluß auf Größenverteilung und zeitliche Folge der BARKHAUSEN-Sprünge nachzuweisen, war das Ziel der Untersuchungen, über deren Ergebnisse hier berichtet wird.

II. Meßverfahren

Durch ein veränderliches Magnetfeld wurden BARKHAUSEN-Sprünge in einer Drahtprobe hervorgerufen. Die dabei in einer Induktionsspule auftretenden Spannungsimpulse konnten verstärkt und in verschiedenen Meßanordnungen untersucht werden (Fig. 1). Der Effekt konnte einerseits durch eine Oszillographenschleife (*S1*) registriert oder auch im Kathodenstrahloszillographen beobachtet und photographiert werden. Andererseits war es möglich, die Impulse nach Zwischenschaltung eines Diskriminators zu zählen oder mit einer zweiten Oszillographenschleife aufzuzeichnen.

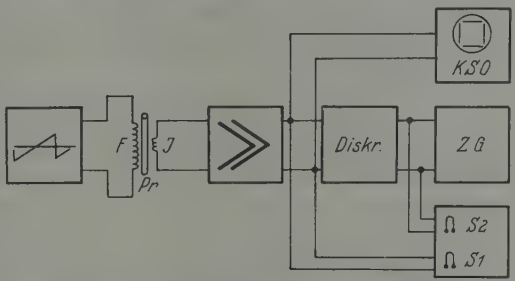


Fig. 1. Blockschaltbild der Versuchsanordnung. *F* Feldspule; *Pr* Probe; *J* Induktionsspule; *Diskr.* Diskriminator; *KSO* Kathodenstrahloszillograph; *ZG* Zählgerät; *S1* und *S2* Oszillographenschleifen

Das Magnetfeld wurde durch eine Röhrenschaltung erzeugt, die im wesentlichen aus einer MILLER-Röhre in Transitron-Schaltung, einem sog. Phantastron, bestand[7]. Diese Schaltung lieferte einen periodischen,

[4] BUSH, H.D., and R.S. TEBBLE: Proc. Phys. Soc. Lond. **60**, 370—381 (1948).

[5] TEBBLE, R.S., I.C. SKIDMORE and W.D. CORNER: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 739—761 (1950).

[6] KRANZ, J.: Z. Physik **139**, 619—637 (1954).

[7] PUCKLE, O.S.: Time Bases, 2. Aufl. London: Chapman & Hall 1952.

sägezahnförmigen Magnetisierungsstrom, der zeitproportional anstieg. Die Periodendauer betrug 168 sec, davon entfielen 5,5 sec auf den Rücklauf. Durch eine gleichstromerregte Hilfsfeldwicklung war gewährleistet, daß die Aussteuerung $\pm H_{max}$ des sägezahnförmigen Magnetfeldes symmetrisch zum Wert $H = 0$ lag.

Die Proben befanden sich in einer langen Feldspule und waren in ihrer Mitte von einer kleinen Induktionsspule umgeben (Länge 1,3 cm; Windungszahl 330). Die Resonanzfrequenz, bedingt durch die Spulenkapazität, lag bei dieser kleinen Spule weit oberhalb des Frequenzbereiches der Meßanordnung. Dieser endete bei etwa 30 kHz infolge der begrenzten zeitlichen Auflösung von Diskriminator und Zählgerät.

Der Verstärker war ein einfacher, dreistufiger RC-Verstärker mit Gegenkopplung in den beiden ersten Stufen. Der Diskriminator bestand aus einer Doppeltriode in der üblichen SCHMITT-Schaltung. Er ließ alle Impulse passieren, die eine wählbare Mindestgröße überschritten (integraler Diskriminator).

Die Untersuchungen wurden an Eisen-Nickel-Legierungen durchgeführt: 50% Ni sowie 76% Ni + 5% Cu (Ausgangsmaterial für „Hyperm 766"). Um Sprünge von einer gut meßbaren Größe zu erhalten, mußten verhältnismäßig harte Proben verwendet werden. Daher wurden die Messungen an Drahtstücken (Durchmesser 1 mm) im hartgezogenen Anlieferungszustand vorgenommen. Die Koerzitivkraft der Proben betrug etwa 3 Oe.

Um zu vergleichenden Messungen magnetisch weiche Proben zu erhalten, wurde 5 Std im Wasserstoffstrom bei 900° C geglüht. Die Sprünge waren dann so klein, daß ihre Größenverteilung nicht mehr untersucht werden konnte; jedoch erschienen nach plastischer Deformation der Proben (Zug und Torsion) wieder größere Sprünge.

Eichung des Diskriminators. Der zeitliche Verlauf des Spannungsimpulses — wenn die Spule und die übrige Meßanordnung keinen Einfluß auf die Form der Impulse ausüben kann — ist durch die bei einer plötzlichen Änderung der Magnetisierung in der Probe auftretenden Wirbelströme bedingt. Es kann daher näherungsweise* angenommen werden, daß bei gegebener Probe alle Spannungsimpulse die gleiche Form besitzen, was auch durch oszillographische Aufnahmen bestätigt werden konnte. Die vom Diskriminator gemessene Amplitude e_{max} ist dann proportional zum ummagnetisierten Volumen. Bei Kenntnis des Pro-

* Wie eine genaue Rechnung[5] zeigt, hängt die Form der Spannungsimpulse in der Induktionsspule noch vom Ort des Ummagnetisierungsvorganges innerhalb des Probenquerschnittes ab. Für zylindrische Proben ist die Zeitkonstante der Flußänderung maximal für eine Diskontinuität auf der Probenachse und sie verschwindet für den Zylindermantel.

portionalitätsfaktors kann die Diskriminatorstellung in Volumeneinheiten geeicht werden.

Für den Einzelimpuls gilt:

$$\int e(t)\,dt = n \cdot \Delta\Phi \tag{1}$$

[dabei bedeutet $e(t)$ die Spannung an der Induktionsspule, n die Windungszahl dieser Spule und $\Delta\Phi$ die Änderung des magnetischen Flusses durch den Sprung].

Bezeichnet man mit V das gesamte von der Spule „erfaßte" Probenvolumen, so muß für das beim einzelnen Sprung ummagnetisierte Volumen v gelten:

$$\frac{v}{V} = \frac{\Delta\Phi}{2 \cdot B_s \cdot q} \tag{2}$$

(B_s Sättigungsinduktion, q Probenquerschnitt) oder:

$$v = \frac{l' \cdot \Delta\Phi}{2 \cdot B_s} = \frac{l' \int e(t)\,dt}{n \cdot 2 \cdot B_s} \tag{3}$$

(l' ist hier die von der Spule erfaßte Probenlänge).

Es erscheint recht schwierig, einen zuverlässigen Wert für l' anzugeben. Er ist sicher kleiner als die Länge der im allgemeinen verwendeten Proben und größer als die Spulenlänge. Bei fortgesetztem Verkürzen einer sehr dünnen Probe (0,3 mm; kein Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors) ergab sich, daß für Probenlängen unterhalb von etwa 2 cm die Zahl der Sprünge abnahm. Daher wurde für die Abschätzung $l' = 2$ cm gesetzt.

Für eine bestimmte Diskriminatorstellung wurde nach (3) das Volumen v_0 ermittelt durch Ausplanimetrieren des oszillographierten Impulses. Für den Draht von 1 mm Durchmesser aus 76% Ni + 5% Cu folgte

$$v_0 = 5{,}2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^3.$$

Die Diskriminatorstellungen sind jeweils in Einheiten von v_0 angegeben.

In (2) und (3) ist angenommen, daß die lokale Ummagnetisierung aus der Lage antiparallel in die Lage parallel zum Feld erfolgt. Daher sind alle angegebenen Volumina Minimalwerte. Das tatsächliche, dem beobachteten Sprung zuzuordnende Volumen ist je nach der Winkellage der Magnetisierungsänderung größer.

Die Vorteile des Verfahrens mit einer hochauflösenden Meßanordnung liegen in der Möglichkeit, Gruppen von Sprüngen noch weitgehend aufzulösen; der Nachteil in einer prinzipiellen Ungenauigkeit der Größenverteilungskurven, da die Impulsform etwas unterschiedlich ist je nach dem Ort des ummagnetisierten Volumens in der Probe. Bei Verwendung einer anders dimensionierten Induktionsspule, bei der die Form des Spannungsimpulses allein durch die Meßanordnung bestimmt ist, würde diese Schwierigkeit nicht bestehen. Jedoch sind auch hier die gemessenen

Größenverteilungskurven der BARKHAUSEN-Sprünge mit einem prinzipiellen Fehler behaftet, da bei diesem Verfahren Gruppen von Sprüngen nicht mehr aufgelöst werden können.

III. Zahl der BARKHAUSEN-Sprünge bei verschiedener Feldaussteuerung

Es ist die Zahl und die Größenverteilung der BARKHAUSEN-Sprünge in Abhängigkeit von der Aussteuerung genauer untersucht worden. Ein Draht 76% Ni + 5% Cu wurde zunächst im 50 Hz-Feld abmagnetisiert und dann nacheinander bei immer größeren Aussteuerungen des sägezahnförmigen Wechselfeldes untersucht. Jede Aussteuerung wurde zunächst einigemal ohne Messung durchlaufen und anschließend die Sprungzahlen bei fünf weiteren Durchläufen gemessen (Fig. 2). Beobachtet wurde die Anzahl $N(v)$ aller Sprünge, die beim einmaligen langsamen Durchlaufen eines Zweiges der Hysteresekurve von $-H_{max}$ nach $+H_{max}$ auftraten und denen ein ummagnetisiertes Volumen entspricht, das mindestens so groß ist wie der an der jeweiligen Kurve angegebene Wert.

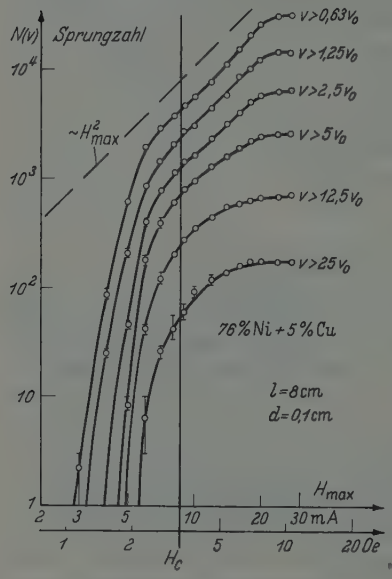


Fig. 2. Sprungzahlen in Abhängigkeit von der Feldaussteuerung H_{max} für verschiedene Diskriminatorstellungen

Wie man aus Fig. 2 erkennt, nehmen die Sprungzahlen mit wachsender Aussteuerung H_{max} für alle Größenklassen der BARKHAUSEN-Sprünge zu, bis sie schließlich einen Sättigungswert erreichen. Weiter sieht man, daß *für das Auftreten eines bestimmten Sprungvolumens eine Mindestaussteuerung notwendig ist.* Diese Erscheinung wurde auch an den anderen Proben beobachtet. Die für das Auftreten von größeren Sprüngen notwendige Aussteuerung fällt in den Bereich, in dem die Kommutierungskurve stark ansteigt. Bei einer Aussteuerung von der Größe der Koerzitivkraft H_c sind schon die größten Sprünge vorhanden. Die erwähnte „Sättigung" der Sprungzahlen (beim Übergang zu Magnetisierungsschleifen mit noch größerer Aussteuerung ist keine weitere Zunahme der Sprungzahlen zu beobachten) tritt um so früher auf, je größer das betrachtete Sprungvolumen ist.

Wie man außerdem der Fig. 2 entnimmt, steigen bei kleinen Volumina die Sprungzahlen für einen ausgedehnten Feldstärkebereich pro-

portional zu $(H_{max})^2$ an. Wenn man annimmt, daß bei sehr kleinen Aussteuerungen (RAYLEIGH-Gebiet) nur kleine Sprünge gleicher mittlerer Größe vorkommen, deren Anzahl aber proportional zu $(H_{max})^2$ ansteigt, müßte sich der zu $(H_{max})^2$ proportionale Verlauf der Kurven bis in das Gebiet kleinster Feldstärken erstrecken. Ein derartiges Verhalten wird durch Fig. 2 nahegelegt: bei Erfassung wesentlich kleinerer Sprungvolumina könnte sich der zu $(H_{max})^2$ proportionale Bereich schließlich bis zu kleinsten Feldstärken erstrecken.

Die Sprungzahlen, die bei gegebener Aussteuerung gemessen werden, liefern das integrale Verteilungsgesetz $N(v)$ (s. die Beispiele in Fig. 3). Dieses hängt mit der Größenverteilungsfunktion $n(v)$ der Sprungvolumina durch folgende Beziehung zusammen:

$$N(v) = \int_{v}^{\infty} n(v')\, dv'. \qquad (4)$$

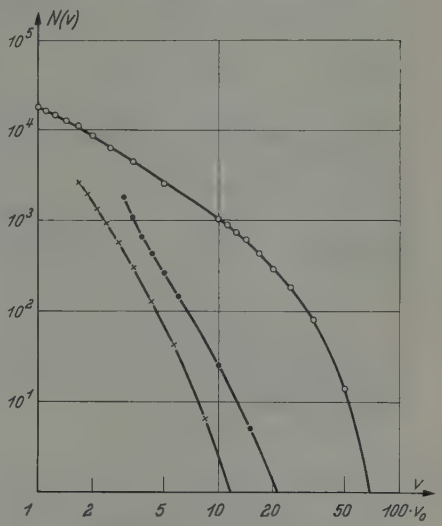


Fig. 3. Sprungzahlkurven bei Aussteuerung bis zur Sättigung. Probenlänge 10 cm.
o–o–o 76% Ni + 5% Cu; ●–●–● 50% Ni;
×–×–× Weicheisendraht (0,5 mm)

Alle beobachteten Sprungzahlkurven $N(v)$ fielen mit wachsendem Volumen v so steil ab, daß sich auch für die Größenverteilung $n(v)$ ein monotoner Abfall ergibt. In dem von der Messung erfaßten Bereich *wies die Größenverteilung $n(v)$ in keinem Falle ein Maximum auf*, d.h. es gibt kein wahrscheinlichstes Sprungvolumen.

Der steile Abfall der Verteilungsfunktion $n(v)$ mit wachsendem Volumen hat zur Folge, daß zu dem Integral in (4) nur die kleinsten Volumina einen wesentlichen Beitrag liefern. In diesem Sinne sind oben die Werte $N(v)$ als Anzahl von Sprüngen einer gewissen „Größenklasse" bezeichnet worden, nämlich der des jeweils kleinsten erfaßten Volumens.

IV. Abhängigkeit des BARKHAUSEN-Effektes von der Probenform

Bei gegebenem ferromagnetischen Werkstoff hängt die Gestalt der Hysteresekurve von der äußeren Form des magnetisierten Körpers ab (vgl. Fig. 4).

Es wurden die Sprungzahlen für verschiedene Probenformen ermittelt. Fig. 5 zeigt das Ergebnis einer Untersuchung an 76% Ni + 5% Cu, bei der die Form durch schrittweises Verkürzen des Drahtes verändert wurde. Dort sind die Sprungzahlen als Funktion der Aus-

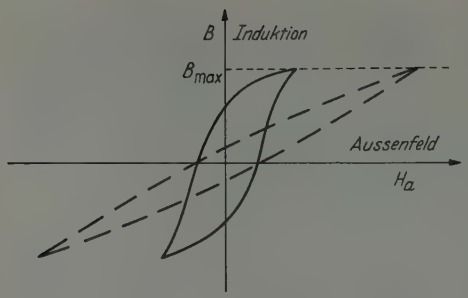


Fig. 4. Hysteresekurven bei verschiedenem Entmagnetisierungsfaktor N. ——— kleines N; – – – großes N

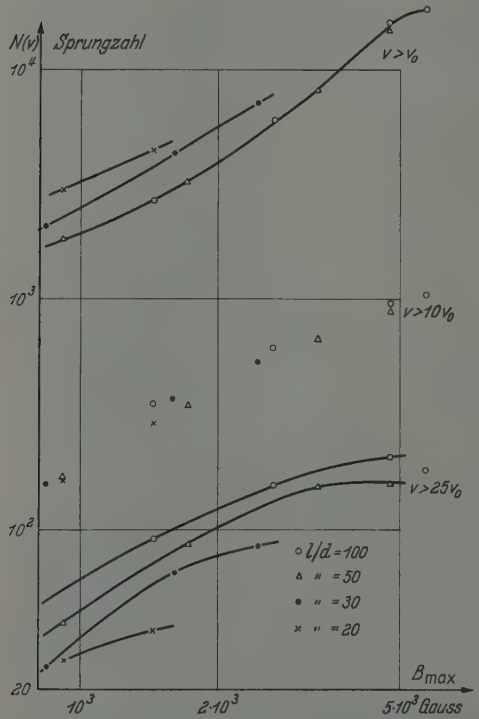


Fig. 5. Sprungzahlen in Abhängigkeit von der Aussteuerung B_{max} für verschiedene Sprungvolumina und verschiedene Probenformen. 76% Ni + 5% Cu. l/d Dimensionsverhältnis

steuerung B_{max} der magnetischen Induktion aufgetragen. Jede Kurve bezieht sich auf eine bestimmte Probenform und eine bestimmte Diskriminatorstellung.

Fig. 5 läßt folgendes erkennen:

1. Die Zahl der Sprünge nimmt mit wachsendem Sprungvolumen bei allen Probenformen stark ab.

2. Die Zahl der Sprünge wächst für alle Größenklassen mit der Aussteuerung B_{max}; das gilt für alle Probenformen.

3. Bei gleicher Aussteuerung B_{max} ist die Zahl der großen Sprünge um so kleiner, je kürzer die Probe ist (für große Sprungvolumina $v > 25 \cdot v_0$ liegen die Kurven für kurze Proben *unter* den Kurven für lange Proben).

4. Bei gleicher Aussteuerung nimmt die Anzahl der kleinen Sprünge beim Übergang zu kurzen Proben zu (für kleine Sprungvolumina $v > v_0$ liegen die Kurven für kurze Proben *über* denen für lange Proben).

5. Die Zahl der Sprünge mittlerer Größe (Meßwerte $v > 10 \cdot v_0$) wird durch die Probenform nicht merklich beeinflußt.

Diese Beobachtungen lassen sich zusammenfassen: *Die Größenverteilung der* BARKHAUSEN-*Sprünge hängt von der Form der untersuchten Probe ab. Die Verteilung verschiebt sich bei kurzen Proben zugunsten kleinerer Sprungvolumina.* Es sind hierbei Vorgänge mit gleicher Magnetisie-

rungsänderung verglichen, d.h. Magnetisierungsabläufe, die sich auf eine gleiche Aussteuerung B_{max} beziehen (vgl. Fig. 4).

Weiter ist die Verteilung der zeitlichen Abstände je zweier aufeinanderfolgender Sprünge für verschiedene Probenformen untersucht worden. Zu diesem Zwecke wurden die Sprünge beim Durchfahren der Hysteresekurve oszillographiert unter Vorschalten des Diskriminators. Aus den auf dem Registrierpapier aufgezeichneten Impulsen wurde die Häufigkeitsverteilung der Abstände aufeinanderfolgender Impulse ermittelt. Die jeweilige Registrierung umfaßte nur einen so kurzen Ausschnitt aus dem Magnetisierungsablauf, daß innerhalb dieses Zeitraumes der mittlere zeitliche Abstand der Sprünge konstant war, was in jedem Falle geprüft wurde.

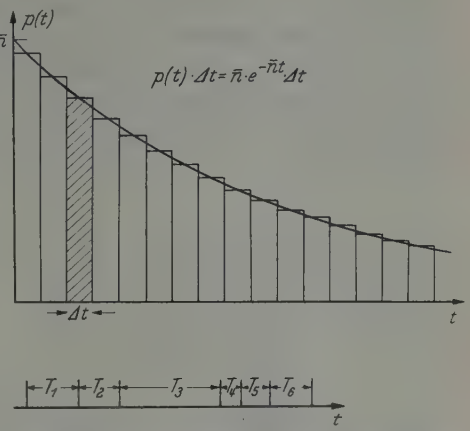


Fig. 6. Verteilung der zeitlichen Abstände einer rein zufälligen Impulsfolge. $p(t)\cdot\Delta t$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Abstand T_i zwischen t und $t+\Delta t$ liegt. $\bar{n}$ mittlere Impulszahl pro sec

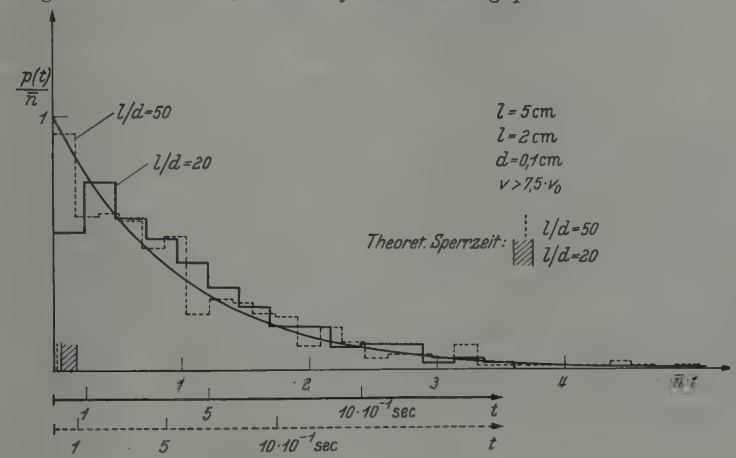


Fig. 7. Verteilung der Abstände aufeinanderfolgender Sprünge der Größe $v > 7{,}5\cdot v_0$ für zwei verschiedene Probenformen. 76% Ni + 5% Cu. Feldamplitude ± 10,4 Oe ($l/d=20$) bzw. 4,35 Oe ($l/d=50$)

Bei statistisch unabhängigen Ereignissen müßte sich eine Verteilung der Abstandshäufigkeiten nach einer Exponentialfunktion ergeben, vgl. Fig. 6.

Ein Beispiel für die Abstandsverteilung großer BARKHAUSEN-Sprünge ist in Fig. 7 wiedergegeben. Fig. 8 zeigt die Abstandsverteilung derselben

Proben für alle Sprünge, die bei der Diskriminatorstellung $1{,}5 \cdot v_0$ registriert wurden. *Die Messungen ergaben starke Abweichungen von der für statistisch unabhängige Ereignisse geltenden theoretischen Kurve,* vor allem bei den kleinsten ausgewerteten Abständen.

Bei Proben mit großem Entmagnetisierungsfaktor fällt die Häufigkeit bei kleinen Abständen wieder zu geringeren Werten ab: *Kleine zeitliche Abstände treten seltener auf als im statistisch unabhängigen Fall.*

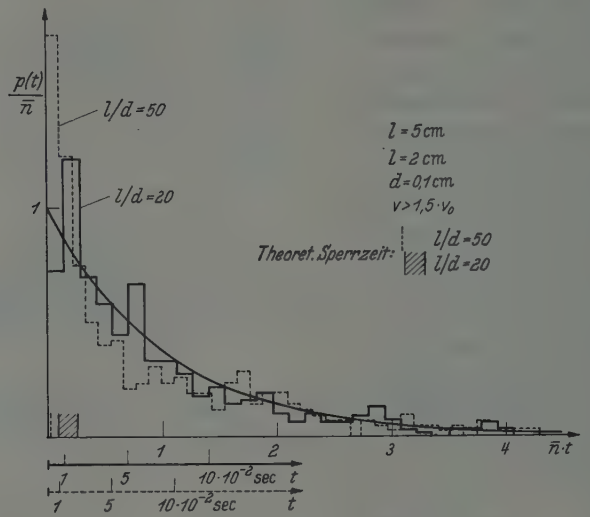


Fig. 8. Verteilung der Abstände aufeinanderfolgender Sprünge der Größe $v > 1{,}5 \cdot v_0$ für zwei verschiedene Probenformen. 76% Ni + 5% Cu. Feldamplitude $\pm$ 10,4 Oe ($l/d = 20$) bzw. 4,35 Oe ($l/d = 50$)

Der Effekt weicht hier von einem ungeordneten Vorgang ab und geht in einen geordneteren Ablauf über.

Außerdem zeigten sich auch bei anderen zeitlichen Abständen starke Abweichungen (z.B. hohe Werte an der Stelle $\bar{n} \cdot t = 0{,}8$ in Fig. 8). Derartige Anomalien waren bei wiederholter Messung an derselben Probe reproduzierbar. Die starken Schwankungen der experimentell ermittelten Treppenkurven (Fig. 7 und 8) sind nicht dadurch zu erklären, daß der Auswertung eine zu geringe Anzahl von Ereignissen zugrunde liegt. So sind z.B. für die in Fig. 8 dargestellten Treppenkurven 386 bzw. 491 Impulsabstände ausgewertet worden.

V. Diskussion

Ein Einfluß der Probenform auf den Ablauf der BARKHAUSEN-Sprünge ist durch die Wirkung des entmagnetisierenden Gegenfeldes zu erwarten. Bei der Verschiebung einer Wand muß ein zusätzliches entmagnetisierendes Gegenfeld entstehen. Dieses schwächt das wirksame

Feld, und die Wand kann unter Umständen schon nach einer kürzeren Verschiebungsstrecke steckenbleiben. Daher kann nur ein kleinerer BARKHAUSEN-Sprung auftreten.

Die festgestellte Verschiebung der Größenverteilung der BARKHAUSEN-Sprünge zugunsten kleinerer Sprungvolumina bei Proben mit großem Entmagnetisierungsfaktor kann durch dieses vorzeitige Steckenbleiben des Wandablaufes erklärt werden. Für den Fall von Einkristallen wurde bereits früher von BECKER und DÖRING[8] auf einen derartigen Einfluß hingewiesen.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit läge in der Annahme, daß die großen beobachtbaren BARKHAUSEN-Sprünge aus mehreren Einzelsprüngen bestehen, die sich über die inneren Streufelder gegenseitig auslösen. Da die Streufelder je nach der Probenform verschieden sein können, müßte diese auch die Gruppenbildung beeinflussen und damit die Größenverteilung der BARKHAUSEN-Sprünge.

TEBBLE und NEWHOUSE[9] haben im Zusammenhang mit Messungen an Einkristallen auf einen Einfluß der Probenform auf die Größe der BARKHAUSEN-Sprünge hingewiesen. Sie erklären eine beobachtete Verkleinerung der Spannungsimpulse bei zunehmendem Entmagnetisierungsfaktor durch reversible Vorgänge: Das als Folge des BARKHAUSEN-Sprunges auftretende Gegenfeld liefert eine reversible Magnetisierungsänderung. Das würde zur Folge haben, daß *alle* gemessenen Impulse in einem bestimmten Verhältnis verkleinert würden; d.h. die Sprungzahlkurven (vgl. Fig. 3) würden sich in Richtung kleinerer v-Werte verschieben. Eine Zunahme der Anzahl der kleinen Sprünge, wie sie aus Fig. 5 zu entnehmen ist, kann hierbei jedoch nicht erklärt werden.

Die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen BARKHAUSEN-Sprünge folgt sicher nicht den Gesetzmäßigkeiten einer statistischen Impulsfolge, da es sich hierbei nicht um völlig unabhängig voneinander ablaufende Einzelvorgänge handelt. Dies gilt besonders für Proben mit großem Entmagnetisierungsfaktor. Hier ruft jeder Sprung ein Gegenfeld hervor, das das wirksame Feld schwächt. Daher bedarf es bei einem langsam ansteigenden Außenfeld einer bestimmten Zeitdauer, bis das wirksame Feld wieder den Wert erreicht hat, den es schon vor Ablauf des Sprunges hatte. Während dieser „Sperrzeit" ist die Auslösung weiterer Sprünge weniger wahrscheinlich. Hierdurch läßt sich das relativ seltene Auftreten kleiner Impulsabstände erklären, wie es den Fig. 7 und 8 zu entnehmen ist.

Aus der Kenntnis des Entmagnetisierungsfaktors, der zeitlichen Änderung des Außenfeldes und der Sprunggröße kann man die auf einen

[8] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus, S. 182f. Berlin: Springer 1939.

[9] TEBBLE, R.S., and V.L. NEWHOUSE: Proc. Phys. Soc. Lond. B **66**, 633—641 (1953).

Sprung folgende Sperrzeit abschätzen (vgl. BITTEL[10]). Diese theoretischen Werte sind in den Fig. 7 und 8 eingetragen, und man erkennt die größenordnungsmäßige Übereinstimmung, denn der Abfall liegt bei der kurzen Probe im Bereich dieser abgeschätzten Sperrzeit, während für die längere Probe die Sperrzeit so klein wird, daß sie hier durch die bei der Auswertung verwendeten Intervalle Δt der Abstandsverteilung nicht mehr erfaßt werden konnte.

Da für das Auftreten einer bestimmten Sprunggröße eine Mindestaussteuerung notwendig ist (s. Fig. 2), muß man annehmen, daß größere „Hindernisse" (Gitterdeformationen, Fremdkörpereinschlüsse usw.), an denen eine Wand stark haftet und zu deren Überwindung eine große Feldstärke notwendig ist, in dem untersuchten Material auch einen größeren Abstand voneinander besitzen. Die Wand legt dann nach Überwindung eines großen Hindernisses eine große Strecke zurück und gibt damit Anlaß zu einem großen BARKHAUSEN-Sprung. Eine derartige Korrelation zwischen Hindernishöhe und Hindernisabstand weist darauf hin, daß die räumliche Verteilung der Hindernisse nicht völlig statistisch ist, sondern eine gewisse „Teilordnung" vorliegt (vgl. hierzu[11]).

Herrn Professor Dr. H. BITTEL möchte ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen sowie für das fördernde Interesse und die Bereitstellung von Institutsmitteln herzlich danken. Der Krupp Widia-Fabrik, Herrn Dr. H. H. MEYER, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung der Legierungen und dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung notwendiger Geräte und Verbrauchsstoffe besonders gedankt.

[10] BITTEL, H.: Zur Statistik der ferromagnetischen Elementarvorgänge und ihren Einfluß auf das BARKHAUSEN-Rauschen. Forschungsbericht Nr. 251 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen 1956.

[11] BRENNER, R.: Z. angew. Phys. **7**, 499—507 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 531—543 (1957)

Aus dem Institut für theoretische Physik der Humboldt-Universität zu Berlin

Die Bewegungsgleichungen in der Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion

Von

H. J. MEISTER

(Eingegangen am 10. November 1956)

Es werden die Bewegungsgleichungen für den astronomischen Fall nach der von PAPAPETROU angegebenen Gravitationstheorie mit einer Feldfunktion in zweiter Näherung berechnet. Die Integration dieser Gleichungen ergibt für ein Doppelsternsystem, daß sich der Schwerpunkt im Zeitmittel unbeschleunigt bewegt und daß die Drehung des Periastrons etwas kleiner als nach der allgemeinen Relativitätstheorie ist. Für den Fall, daß der eine Körper als Probeteilchen angesehen werden kann (Planet im Feld der Sonne), findet man den EINSTEINschen Wert der Perihel-drehung.

1. Einleitung

Kürzlich hat PAPAPETROU[1] eine neue Theorie des Gravitationsfeldes entwickelt, die nur eine Feldfunktion enthält*. Dabei wird ein spezieller RIEMANNscher Raum zugrunde gelegt, in welchem in gewissen Koordinatensystemen das Linienelement die folgende Form hat**

$$ds^2 = -e^{\varphi}\{(dx^1)^2 + (dx^2)^2 + (dx^3)^2\} + e^{-\varphi}(dx^0)^2. \tag{1.1}$$

Die Feldgleichung dieser „skalaren" Theorie lautet***

$$\varphi_{,i,i} + 3e^{2\varphi}(\varphi_{,0,0} + \varphi_{,0}\varphi_{,0}) = -\varkappa(\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i); \qquad \varkappa = \frac{8\pi G}{c^4}. \tag{1.2}$$

Der Erhaltungssatz für Energie und Impuls läßt sich aus der Gl. (1.2) nicht wie in der allgemeinen Relativitätstheorie folgern. Er muß in der „skalaren" Theorie vielmehr zusätzlich gefordert werden. Es erweist sich als sehr zweckmäßig, dazu die aus der EINSTEINschen Theorie bekannte Form

$$\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu;\nu} \equiv \mathfrak{T}^{\nu}_{\mu,\nu} - \tfrac{1}{2}\mathfrak{T}^{\alpha\beta}g_{\alpha\beta,\mu} = 0 \tag{1.3}$$

---

* Wir werden sie kurz als „skalare" Theorie bezeichnen.

** Wir benutzen als Zeitkoordinate $x^0 = ct$.

*** Wir verwenden die Abkürzungen $(\ )_{,\alpha} = \dfrac{\partial(\ )}{\partial x^{\alpha}}$; griechische Indizes sollen die Werte 0, 1, 2, 3 und lateinische die Werte 1, 2, 3 durchlaufen.

[1] PAPAPETROU, A.: Z. Physik **139**, 518 (1954).

zu wählen. Diese Beziehung nennen wir dynamische Gleichung, denn aus ihr kann man ableiten[2], daß sich Probeteilchen der einfachsten Art auf den geodätischen Linien des Raumes bewegen. Dieser Sachverhalt gilt auch in der „skalaren" Theorie.

Papapetrou[1] berechnet die statische, kugelsymmetrische Lösung in der „skalaren" Theorie. Diese stimmt für schwache Felder in erster Näherung mit der entsprechenden Lösung der allgemeinen Relativitätstheorie überein, so daß man für die Lichtablenkung und die Rotverschiebung die Einsteinschen Werte findet. Weiter wird dort gezeigt, daß die „skalare" Theorie für die Periheldrehung ebenfalls den Einsteinschen Wert liefert, obwohl das Linienelement in zweiter Näherung von dem Schwarzschildschen abweicht. Wie wir oben schon feststellten, gilt auch das geodätische Bewegungsgesetz für Probeteilchen weiterhin. Ungeklärt ist aber in der „skalaren" Theorie noch die Lösung des Bewegungsproblems im astronomischen Fall, d.h. für ein System von Körpern vergleichbarer Masse, die ein schwaches Gravitationsfeld erzeugen und sich mit kleinen Geschwindigkeiten bewegen. Diese soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Wir benutzen dazu die von Fock[3] und Papapetrou[4] für die Einsteinsche Gravitationstheorie entwickelte Methode. Die Rechnung läßt sich ganz analog zu der in der allgemeinen Relativitätstheorie durchführen, nur wird in der „skalaren" Theorie natürlich vieles einfacher. Die so gewonnenen Bewegungsgleichungen stimmen nicht mit denen der allgemeinen Relativitätstheorie überein. Trotzdem erhält man im zeitlichen Mittel keine Änderung der Geschwindigkeit des Schwerpunktes eines Doppelsternsystems. Jedoch ist die Periastrondrehung für gleiche Massen nur halb so groß wie nach der allgemeinen Relativitätstheorie, geht aber für ein Probeteilchen in den Einsteinschen Wert über.

2. Die verwendete Näherung

Zunächst sollen noch einmal kurz die physikalischen Voraussetzungen der Methode von Fock[3] und Papapetrou[4] erwähnt werden.

(I) Das Gravitationsfeld sei schwach und die Geschwindigkeit der Massenelemente $v^i \equiv dx^i/dt$ sei klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c. Dann läßt sich der metrische Fundamentaltensor in eine Potenzreihe nach $1/c$ entwickeln. Ferner sollen die Quellen des Gravitationsfeldes eine endliche Ausdehnung haben, so daß der Raum im Unendlichen euklidisch ist.

---

[2] Papapetrou, A.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **209**, 248 (1951).
[3] Fock, V.A.: J. Phys. USSR. **1**, 81 (1939).
[4] Papapetrou, A.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 57 (1951).

Zur Vereinfachung der Rechnung in zweiter Näherung werden noch die folgenden Annahmen gemacht:

(II) Die das Gravitationsfeld erzeugende Materie sei eine ideale Flüssigkeit. Der Materietensor lautet dann

$$\mathfrak{T}_\mu^\nu = c^2\left(\varrho + \frac{p}{c^2}\right) u_\mu u^\nu - \delta_\mu^\nu p. \tag{2.1}$$

Dabei ist $u^\nu \equiv dx^\nu/ds$ die Vierergeschwindigkeit und p der Druck; die Größe ϱ hängt mit der Massendichte zusammen (vgl. Abschnitt 6).

(III) Das betrachtete System bestehe aus zwei voneinander getrennten Körpern, welche jeder für sich Kugelsymmetrie besitzen sollen. Dann gilt

$$\varrho = \varrho_a + \varrho_b, \qquad p = p_a + p_b, \tag{2.2}$$

wobei ϱ_a, p_a bzw. ϱ_b, p_b nur innerhalb des Körpers a bzw. b von Null verschieden und um dessen Schwerpunkt $\mathfrak{a}$ bzw. $\mathfrak{b}$ kugelsymmetrisch sind. Das kann aber nur dann zutreffen, wenn man eine Eigenrotation ausschließt und darüber hinaus annimmt, daß der gegenseitige Abstand L der Körper groß im Vergleich zu ihren Abmessungen l sei

$$l \ll L. \tag{2.3}$$

Deshalb werden in der Rechnung nur Terme bis zur ersten Ordnung in (l/L) berücksichtigt, die höheren dagegen vernachlässigt.

Wir wollen nun die Feldgleichung und den Materietensor mit der für die spätere Rechnung notwendigen Genauigkeit aufschreiben. Gemäß der Annahme (I) entwickeln wir die Feldgröße φ in der Form

$$\varphi = \frac{2V}{c} + \frac{2U}{c^2} + \frac{2T}{c^3} + \frac{2S}{c^4} + \cdots.$$

Geht man damit unter Beachtung von (1.1) und (2.1) in die Feldgleichung (1.2) ein, so erhält man durch Gleichsetzen von Termen derselben Ordnung

$$V_{,i,i} = 0, \qquad T_{,i,i} + 3\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = 0.$$

Daraus folgt aber

$$V = 0, \qquad T = 0.$$

Denn singuläre Lösungen müssen wir ausschließen, da die Quellen des Gravitationsfeldes als kontinuierlich verteilt angenommen werden. Die Entwicklung von φ vereinfacht sich also zu

$$\varphi = \frac{2U}{c^2} + \frac{2S}{c^4} + \cdots. \tag{2.4}$$

Damit finden wir für den Materietensor (2.1)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{T}_0^0 &= c^2 \varrho \left(1+\frac{v^2}{c^2}\right)+\cdots \\ \mathfrak{T}_0^k &= c\, v^k \left\{\varrho\left(1+\frac{v^2}{c^2}\right)+\frac{p}{c^2}\right\}+\cdots \\ \mathfrak{T}_i^0 &= -c\, v^i \left\{\varrho\left(1+\frac{v^2}{c^2}+\frac{4U}{c^2}\right)+\frac{p}{c^2}\right\}+\cdots \\ \mathfrak{T}_i^k &= -\varrho\, v^i v^k - \delta_i^k p + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

und

$$\frac{1}{c^2}\left(\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i\right) = \varrho\left(1+\frac{2v^2}{c^2}\right)+\frac{3p}{c^2}+\cdots. \tag{2.6}$$

Die Feldgleichung (1.2) schließlich lautet mit (2.4) und (2.6) in zweiter Näherung

$$\Delta\left(U+\frac{S}{c^2}\right)+\frac{3}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = -4\pi G\left\{\varrho\left(1+\frac{2v^2}{c^2}\right)+\frac{3p}{c^2}\right\}. \tag{2.7}$$

3. Die Methode von PAPAPETROU

Zur Ableitung der Bewegungsgleichungen schreiben wir zunächst die dynamische Gl. (1.3) unter Benutzung von (1.1) in der Form

$$\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu,\nu} = -\tfrac{1}{2}\varphi_{,\mu}\left(\mathfrak{T}_0^0 - \mathfrak{T}_i^i\right). \tag{3.1}$$

Daraus ergibt sich mit (2.4) und (2.6) in zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned} -c\,\mathfrak{T}^{\nu}_{0,\nu} &= \varrho\frac{\partial U}{\partial t}, \\ -\mathfrak{T}^{\nu}_{i,\nu} &= \left\{\varrho\left(1+\frac{2v^2}{c^2}\right)+\frac{3p}{c^2}\right\}\left\{U+\frac{S}{c^2}\right\}_{,i}. \end{aligned}\right\} \tag{3.2}$$

Den in der letzten Gleichung rechts formal auftretenden Termen von der Ordnung $1/c^4$ kommt in unserer Näherung keine Bedeutung zu. Die Schreibweise erweist sich lediglich als zweckmäßig, denn mit der Abkürzung

$$\sigma \equiv \varrho\left(1+\frac{2v^2}{c^2}\right)+\frac{3p}{c^2} \tag{3.3}$$

nimmt diese Gleichung folgende einfache Gestalt an

$$-\mathfrak{T}^{\nu}_{i,\nu} = \sigma\left\{U+\frac{S}{c^2}\right\}_{,i}. \tag{3.4}$$

Die eigentlichen Bewegungsgleichungen werden sich direkt aus der dynamischen Gleichung für $\mu = i$, in unserer Näherung also aus der Gl. (3.4), ergeben. Die Komponente $\mu = 0$ wird nur zur Bestimmung der zeitlichen Änderung und damit zur physikalischen Deutung der Größe ϱ gebraucht (vgl. Abschnitt 6).

Zur Berechnung der in (3.4) auftretenden Größen U und S braucht man die Feldgleichung (2.7), die sich mit (3.3) schreiben läßt

$$\Delta\left(U+\frac{S}{c^2}\right)=-4\pi G\sigma-\frac{3}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}\,. \tag{3.5}$$

Es erweist sich für die spätere Rechnung als zweckmäßig, zwei neue Größen Ψ und F einzuführen, die als Lösungen der Gleichungen

$$\Delta\Psi=-4\pi G\sigma,\quad \Delta F=\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \tag{3.6}$$

definiert sind. Der Vergleich mit der Feldgleichung (3.5) liefert dann den Zusammenhang

$$U+\frac{S}{c^2}=\Psi-\frac{3F}{c^2}\,. \tag{3.7}$$

Dabei enthält Ψ neben U auch Terme von zweiter Ordnung, nämlich einen gewissen Anteil von S.

Da wir ein Zweikörpersystem betrachten, so können wir schreiben

$$\sigma=\sigma_a+\sigma_b.$$

Dabei gilt nach (3.3)

$$\sigma_a\equiv\varrho_a\left(1+\frac{2\,\dot{a}^2}{c^2}\right)+\frac{3p_a}{c^2}\,, \tag{3.8}$$

wobei wir die Tatsache benutzt haben, daß sich die Körper rein translatorisch bewegen, die Geschwindigkeit v_a eines Massenelementes des Körpers a also der seines Schwerpunktes $\dot{a}$ gleich ist. Ein entsprechender Ausdruck gilt für σ_b. Die dynamische Gl. (3.4) lautet dann mit (3.7) innerhalb des Körpers a

$$-(\mathfrak{T}^{\nu}_{i,\nu})_a=\sigma_a\Psi_{,i}-\frac{3\varrho_a}{c^2}F_{,i}. \tag{3.9}$$

Analog zu σ kann man auch Ψ in zwei Terme zerlegen

$$\Psi=\Psi_a+\Psi_b.$$

Daraus folgt auch eine Aufspaltung von F in

$$F=F_a+F_b,$$

denn nach (3.7) gilt in erster Näherung $\Psi=U$. Die einzelnen Summanden genügen dabei den Gleichungen

$$\Delta\Psi_a=-4\pi G\sigma_a,\qquad \Delta F_a=\frac{\partial^2 U_a}{\partial t^2} \tag{3.10}$$

und entsprechend für die mit b indizierten Größen.

Aus der Gl. (3.9) läßt sich die Bewegung des Körpers a in zweiter Näherung berechnen. Die darin eingehenden Größen Ψ und F ergeben sich aus den Poisson-Gleichungen (3.10).

4. Die Bewegungsgleichungen in erster Näherung

Wir wollen zunächst die Bewegungsgleichungen in erster Näherung ermitteln. In dieser ergibt sich für die dynamische Gl. (3.9) unter Beachtung von (3.7) und (3.8)

$$-(\mathfrak{T}^{\nu}_{i,\nu})_a = \varrho_a U_{,i}.$$

Für die linke Seite dieser Gleichung liefert (2.5)

$$-(\mathfrak{T}^{\nu}_{i,\nu})_a = \frac{\partial(\varrho_a \dot{a}^i)}{\partial t} + (\varrho_a \dot{a}^i \dot{a}^k)_{,k} + p_{a,i}.$$

Damit lautet die dynamische Gleichung, da a^i räumlich konstant ist,*

$$\frac{d(\varrho_a \dot{a}^i)}{dt} + p_{a,i} = \varrho_a U_{,i}. \tag{4.1}$$

Aus der ersten Gl. (3.2) ergibt sich nun mit (2.5) in erster Näherung

$$\frac{\partial \varrho_a}{\partial t} + (\varrho_a \dot{a}^k)_{,k} \equiv \frac{d\varrho_a}{dt} = 0, \tag{4.2}$$

so daß man für (4.1) schließlich schreiben kann

$$\varrho_a \ddot{a}^i + p_{a,i} = \varrho_a (U_{a,i} + U_{b,i}). \tag{4.3}$$

Die Größe U_a ergibt sich aus der ersten der Gln. (3.10). Diese lautet in erster Näherung nach (3.7) und (3.8)

$$\Delta U_a = -4\pi G \varrho_a. \tag{4.4}$$

Danach ist U_a das NEWTONsche Potential des Körpers a mit der Massendichte ϱ_a. Für Aufpunkte außerhalb des Körpers a ergibt sich daraus wegen der Kugelsymmetrie von ϱ_a

$$U_a(r_a) = \frac{G m_a}{r_a}, \tag{4.5}$$

wobei $r_a \equiv |\mathfrak{r} - \mathfrak{a}|$ und $\mathfrak{a}$ der Radiusvektor des Schwerpunktes des Körpers a ist. Dabei bedeutet die Größe

$$m_a \equiv \int_{V_a} \varrho_a \, dV \tag{4.6}$$

die Gesamtmasse des Körpers a in erster Näherung. Diese ist nach (4.2) konstant. Entsprechende Relationen gelten für U_b und ϱ_b.

Die differentiellen Bewegungsgleichungen (4.3) stimmen wegen (4.4) mit den entsprechenden der NEWTONschen Theorie überein. In diesen Gleichungen ist nun auf Grund der Annahme (2.3) die Größe $U_{b,i}$ innerhalb des Körpers a konstant, so daß wir darin ihren Wert im Schwer-

* Es gilt ja $\frac{d(\,)}{dt} \equiv \frac{\partial(\,)}{dt} + \dot{a}^k(\,)_{,k}$.

punkt $\mathfrak{a}$, nämlich $U_{b,i}(\mathfrak{a})$, einsetzen dürfen. Dann zerfällt aber (4.3) in die beiden Gleichungen

$$\ddot{a}^i = U_{b,i}(\mathfrak{a}), \tag{4.7}$$

$$p_{a,i} = \varrho_a U_{a,i}, \tag{4.8}$$

welche die Schwerpunktsbewegung und den Druck in erster Näherung bestimmen.

Die Theorie mit einer Feldfunktion liefert also in erster Näherung dieselben Resultate wie die EINSTEINsche Gravitationstheorie. Wie sich leicht zeigen läßt, gilt das auch für den Fall, daß die Körper aus einem allgemeinen mechanischen Kontinuum bestehen, d.h. daß in ihnen beliebige Spannungen vorhanden sind.

5. Die Bewegungsgleichungen in zweiter Näherung

In der zweiten Näherung wollen wir nur die Bewegung des Schwerpunktes untersuchen. Deshalb integrieren wir die dynamische Gl. (3.9) über das Volumen V_a des Körpers a. Dabei leistet der Term $(\mathfrak{T}^k_{i,k})_a$ als divergenzartig kleinen Beitrag, so daß gilt

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int_{V_a}(\mathfrak{T}^0_i)_a\,dV = \int_{V_a}\sigma_a\Psi_{a,i}\,dV + \int_{V_a}\sigma_a\Psi_{b,i}\,dV - \\ -\frac{3}{c^2}\int_{V_a}\varrho_a(F_{a,i}+F_{b,i})\,dV. \end{aligned}\right\} \tag{5.1}$$

Wir beginnen mit der Berechnung der rechten Seite dieser Gleichung. Die Größe Ψ_a ergibt sich als Lösung der POISSON-Gleichung (3.10) zu

$$\Psi_a(\mathfrak{r}) = G\int_{V_a}\frac{\sigma_a(\mathfrak{r}')\,dV'}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}. \tag{5.2}$$

Damit verschwindet aber das erste Integral der rechten Seite von (5.1), denn es hat die Form einer „Selbstkraft" in der NEWTONschen Gravitationstheorie. Im zweiten Integral entwickeln wir $\Psi_{b,i}$ am Ort des Schwerpunktes des Körpers a. Das ergibt*

$$\int_{V_a}\sigma_a\Psi_{b,i}\,dV = \frac{\partial\Psi_b(\mathfrak{a})}{\partial a^i}\int_{V_a}\sigma_a\,dV + \frac{\partial^2\Psi_b(\mathfrak{a})}{\partial a^i\,\partial a^k}\int_{V_a}\sigma_a\,x^k_a\,dV + \cdots. \tag{5.3}$$

Die höheren Terme der Entwicklung können wir wegen (2.3) vernachlässigen. Nun ist σ_a nach (3.8) kugelsymmetrisch um $\mathfrak{a}$, so daß offensichtlich gilt

$$\int_{V_a}\sigma_a(r_a)\,x^k_a\,dV = 0. \tag{5.4}$$

* Wir benutzen die Abkürzung $x^k_a \equiv x^k - a^k$.

Es bleibt also in (5.3) rechts nur der erste Term übrig. Weiter erhalten wir aus der (5.2) entsprechenden Gleichung für Ψ_b wegen der Kugelsymmetrie von σ_b

$$\Psi_b(\mathfrak{a}) = \frac{G}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\int_{V_b}\sigma_b\,dV.$$

Somit ergibt sich für (5.3) in unserer Näherung

$$\int_{V_a}\sigma_a\Psi_{b,i}\,dV = \frac{\partial}{\partial a^i}\left(\frac{G}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right)\int_{V_a}\sigma_a\,dV\int_{V_b}\sigma_b\,dV. \tag{5.5}$$

Das letzte Integral auf der rechten Seite der Gl. (5.1) ist schon von PAPAPETROU[4] berechnet worden. Diese Rechnung können wir übernehmen, denn darin geht nur die Größe U ein, welche als Größe der ersten Näherung (vgl. Abschnitt 4) in der „skalaren" Theorie denselben Wert wie in der allgemeinen Relativitätstheorie hat. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}-\frac{3}{c^2}\int_{V_a}\varrho_a(F_{a,i}+F_{b,i})\,dV = \frac{2\varepsilon_a m_b}{c^2}\frac{\partial}{\partial a^i}\left(\frac{G}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right) - \\ -\frac{3Gm_a m_b}{2c^2}\dot{b}^k\dot{b}^l\frac{\partial^3|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}{\partial a^i\partial a^k\partial a^l}.\end{aligned}\right\} \tag{5.6}$$

Dabei ist die Konstante ε_a durch

$$\varepsilon_a \equiv \tfrac{1}{2}\int_{V_a}\varrho_a U_a\,dU = 3\int_{V_a}p_a\,dV \tag{5.7}$$

definiert.

Mit diesen Teilresultaten erhalten wir für die integrierte dynamische Gl. (5.1)

$$\left.\begin{aligned}-\frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int_{V_a}(\mathfrak{T}_i^0)_a\,dV = \frac{\partial}{\partial a^i}\left(\frac{G}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right)\times \\ \times\left\{\int_{V_a}\sigma_a dV\int_{V_b}\sigma_b\,dV+\frac{2\varepsilon_a m_b}{c^2}\right\} - \frac{3Gm_a m_b}{2c^2}\dot{b}^k\dot{b}^l\frac{\partial^3|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}{\partial a^i\partial a^k\partial a^l}.\end{aligned}\right\} \tag{5.8}$$

6. Die Masse in zweiter Näherung

Bevor wir die linke Seite von (5.8) berechnen, wollen wir etwas über die Masse in zweiter Näherung sagen. Die Größe

$$m_a \equiv \int_{V_a}\varrho_a\,dV \tag{6.1}$$

ist nach (4.2) in erster Näherung konstant. In der zweiten Näherung gilt das aber nicht mehr. Unter den unserer Rechnung zugrunde liegenden physikalischen Bedingungen wird man erwarten, daß die Ruhmasse eines Körpers zeitlich konstant ist. Wir können also die durch (6.1) definierte Größe in zweiter Näherung nicht mehr als die Ruhmasse ansehen. Das ist auch nicht verwunderlich, denn in einem Gravitationsfeld

tritt potentielle Energie auf, welche wegen der Trägheit der Energie die Masse des Körpers beeinflussen wird.

Aus diesem Grunde führen wir eine neue Größe $\overline{m}_a$ ein, die in erster Näherung mit m_a übereinstimmt, aber auch in der zweiten Näherung zeitlich konstant ist. Dazu definieren wir eine neue Verteilung

$$\bar{\varrho}_a = \varrho_a\left(1 + \frac{\dot{\mathfrak{a}}^2}{2c^2} + \frac{U_a}{2c^2} + \frac{U_b(\mathfrak{a})}{c^2}\right). \tag{6.2}$$

Es ist offensichtlich, daß $\bar{\varrho}_a$ auch kugelsymmetrisch um $\mathfrak{a}$ ist, also denselben Schwerpunkt wie ϱ_a besitzt. Ganz analog zu einer Rechnung von PAPAPETROU[5] kann man nun mit Hilfe der dynamischen Gl. (1.3) und der Näherungswerte (2.5) zeigen, daß in zweiter Näherung $d\bar{\varrho}_a/dt = 0$ gilt. Aus (6.2) findet man durch Integration über V_a mit (5.7) sofort

$$\overline{m}_a \equiv \int_{V_a} \bar{\varrho}_a \, dV = m_a\left(1 + \frac{\dot{\mathfrak{a}}^2}{2c^2} + \frac{\varepsilon_a}{m_a c^2} + \frac{U_b(\mathfrak{a})}{c^2}\right). \tag{6.3}$$

Für diese Größe gilt sich dann auch in zweiter Näherung $d\overline{m}_a/dt = 0$.

Man sieht, daß sich an der zeitlichen Konstanz der durch (6.3) definierten Größe $\overline{m}_a$ nichts ändert, wenn man den Zahlenfaktor des Termes mit ε_a beliebig abändert, denn ε_a ist konstant. Wir haben diesen Faktor nun gerade so gewählt, daß sich $\overline{m}_a$ in unserer Näherung als Ruhmasse deuten läßt. Um das zu zeigen, betrachten wir die Gesamtenergie

$$E = \int (\mathfrak{T}_0^0 + \mathfrak{t}_0^0)\, dV$$

des Zweikörpersystems. Dabei gilt[6]

$$4\varkappa\, \mathfrak{t}_0^0 = \varphi_{,i}\,\varphi_{,i} - \frac{3e^{2\varphi}}{c^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^2; \qquad \varkappa = \frac{8\pi G}{c^4}.$$

Mit (2.4) und (2.5) lautet also die Energie in NEWTONscher Näherung

$$E = \int \left\{c^2 \varrho\left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right) + \frac{1}{8\pi G}\, U_{,i}\, U_{,i}\right\} dV.$$

Die Berechnung dieses Ausdruckes, die wir hier nicht im einzelnen durchführen wollen, ergibt mit (6.3)

$$E = c^2(\overline{m}_a + \overline{m}_b) + \frac{1}{2}(\overline{m}_a\, \dot{\mathfrak{a}}^2 + \overline{m}_b\, \dot{\mathfrak{b}}^2) - \frac{G\,\overline{m}_a\,\overline{m}_b}{|\mathfrak{a} - \mathfrak{b}|}. \tag{6.4}$$

Den ersten Term kann man als die Ruhmasse der beiden Körper ansprechen, während der zweite und dritte Term mit der kinetischen und potentiellen Energie der NEWTONschen Theorie übereinstimmen.

[5] Vgl. PAPAPETROU, A., siehe Fußnote 4 auf S. 532, §6.

[6] Vgl. PAPAPETROU, A., siehe Fußnote 1 auf S. 531, Formel (5.6).

Wir werden also im folgenden immer die Größe m_a durch die Ruhmasse $\overline{m}_a$ ausdrücken. So ergibt sich z.B. aus (3.8), (5.7) und (6.3)

$$\int_{V_a} \sigma_a \, dV = m_a \left(1 + \frac{2\dot{\mathfrak{a}}^2}{c^2} + \frac{\varepsilon_a}{m_a c^2}\right) = \overline{m}_a \left(1 + \frac{3\dot{\mathfrak{a}}^2}{2c^2} - \frac{U_b(\mathfrak{a})}{c^2}\right). \tag{6.5}$$

7. Die endgültige Form der Bewegungsgleichungen in zweiter Näherung

Wir berechnen jetzt die linke Seite der Gl. (5.8). Mit (2.5), (5.7) und (6.3) ergibt sich in zweiter Näherung

$$-\frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int_{V_a} (\mathfrak{T}_i^0)_a \, dV = \frac{d}{dt}\left\{\dot{a}^i \overline{m}_a \left(1 + \frac{\dot{\mathfrak{a}}^2}{2c^2} + \frac{3U_b(\mathfrak{a})}{c^2} + \frac{22\varepsilon_a}{3\overline{m}_a c^2}\right)\right\}.$$

Beachtet man, daß $\overline{m}_a$ und ε_a konstant sind, und benutzt (4.7) und die Relation

$$\frac{dU_b(\mathfrak{a})}{dt} = \frac{\partial U_b(\mathfrak{a})}{\partial a^k}(\dot{a}^k - \dot{b}^k),$$

so erhält man durch Ausdifferentiation

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int_{V_a} (\mathfrak{T}_i^0)_a \, dV = \overline{m}_a \Bigg\{ & \ddot{a}^i + \frac{\partial}{\partial a^i}\left(\frac{G\overline{m}_b}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right) \times \\ & \times \left[\frac{\dot{\mathfrak{a}}^2}{2c^2} + \frac{3U_b(\mathfrak{a})}{c^2} + \frac{22\varepsilon_a}{3\overline{m}_a c^2}\right] + \frac{\partial}{\partial a^k}\left(\frac{G\overline{m}_b}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right)\frac{\dot{a}^i}{c^2}\left[4\dot{a}^k - 3\dot{b}^k\right]\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{7.1}$$

Geht man nun mit (6.5) und (7.1) in die dynamische Gl. (5.8) ein, dividiert beide Seiten durch $\overline{m}_a$ und löst nach $\ddot{a}^i$ auf, so erhält man die Bewegungsgleichungen des Schwerpunktes des Körpers a schließlich in der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \ddot{a}^i = G\overline{m}_b \Bigg\{ & \frac{\partial}{\partial a^i}\left(\frac{1}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right)\left[1 + \frac{\dot{\mathfrak{a}}^2}{c^2} + \frac{3\dot{\mathfrak{b}}^2}{2c^2} - \frac{G(\overline{m}_a + 4\overline{m}_b)}{c^2|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|} - \frac{16\varepsilon_a}{3\overline{m}_a c^2}\right] + \\ & + \frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial a^k}\left(\frac{1}{|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}\right)\left[3\dot{a}^i\dot{b}^k - 4\dot{a}^i\dot{a}^k\right] - \frac{3\dot{b}^k\dot{b}^l}{2c^2}\cdot\frac{\partial^3|\mathfrak{a}-\mathfrak{b}|}{\partial a^i\,\partial a^k\,\partial a^l}\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{7.2}$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit demjenigen, welches sich aus der EINSTEINschen Gravitationstheorie ergibt, so erkennt man folgendes: Gegenüber den Bewegungsgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie sind in (7.2) (a) einige Terme gar nicht vorhanden, (b) ein Term neu hinzugekommen, (c) einige Terme mit einem anderen Zahlenfaktor versehen. Geht man der Ursache dieser Abweichungen nach, so findet man, daß sich (a) und (b) aus der Eigenschaft $g_{i0} = 0$ des der „skalaren" Theorie zugrunde liegenden, speziellen RIEMANNschen Raumes (1.1) ergeben. Die Abweichung (c) rührt davon her, daß in der „skalaren" Theorie für schwache Felder nicht (wie in der EINSTEINschen Theorie)

die D'ALEMBERT-Gleichung gilt. Der neu auftretende Term, in den ε_a eingeht, bewirkt, daß die Beschleunigung $\ddot{a}^i$ des Körpers a, die er von dem anderen Körper erfährt, in der zweiten Näherung von seiner inneren Struktur abhängt. Ein solches Verhalten ist uns weder aus der NEWTONschen noch aus der EINSTEINschen Gravitationstheorie in dieser Näherung geläufig. Eine qualitativ ähnliche Abhängigkeit in den astronomischen Bewegungsgleichungen ist aus der allgemeinen Relativitätstheorie lediglich für den Fall bekannt, daß die Körper aus einer idealen Flüssigkeit bestehen, aber eine Eigenrotation besitzen[7].

Dem soeben angestellten Vergleich kommt nur eine formale Bedeutung zu. Denn die physikalischen Aussagen der Bewegungsgleichungen (7.2) gewinnt man erst durch ihre Integration. Diese soll abschließend durchgeführt werden.

8. Die Integration der Bewegungsgleichungen

Da die Gln. (7.2) nur in zweiter Näherung gelten, werden wir auch ihre Integration nur näherungsweise durchführen. Dabei folgen wir dem Vorgehen von FOCK[8] und ROBERTSON[9] in der allgemeinen Relativitätstheorie: Man führt die verallgemeinerten Schwerpunkts- und Relativkoordinaten

$$\overline{M}\,\mathfrak{r}_0 \equiv \overline{m}_a\,\mathfrak{a} + \overline{m}_b\,\mathfrak{b}, \qquad \mathfrak{r} \equiv \mathfrak{a} - \mathfrak{b}; \qquad \overline{M} \equiv \overline{m}_a + \overline{m}_b \tag{8.1}$$

ein und bestimmt die Bewegung in diesen neuen Koordinaten in zweiter Näherung.

Zunächst betrachten wir die Gleichung für den Schwerpunkt $\mathfrak{r}_0$. Diese ergibt sich aus (7.2), wenn man die rechts auftretenden Koordinaten $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ gemäß (8.1) durch $\mathfrak{r}_0$ und $\mathfrak{r}$ ausdrückt, in der Form

$$\begin{aligned}
\ddot{\mathfrak{r}}_0 = {} & \frac{G\,\overline{m}_a\,\overline{m}_b}{\overline{M}\,c^2}\left\langle \operatorname{grad}\left(\frac{1}{r}\right)\left[\{\overline{m}_a - \overline{m}_b\}\left\{\frac{\dot{\mathfrak{r}}^2}{2\overline{M}} + \frac{3G}{r}\right\} - (\dot{\mathfrak{r}}\,\dot{\mathfrak{r}}_0) - \right.\right. \\
& - \frac{16}{3}\left\{\frac{\varepsilon_a}{\overline{m}_a} - \frac{\varepsilon_b}{\overline{m}_b}\right\}\Big] + \left[4\,\dot{\mathfrak{r}}\,\frac{\{\overline{m}_a - \overline{m}_b\}}{\overline{M}} - 7\,\dot{\mathfrak{r}}_0\right]\left(\dot{\mathfrak{r}}\,\operatorname{grad}\left(\frac{1}{r}\right)\right) \\
& - \dot{\mathfrak{r}}\left(\dot{\mathfrak{r}}_0\,\operatorname{grad}\left(\frac{1}{r}\right)\right) + 3\,(\dot{\mathfrak{r}}\,\operatorname{grad})\,(\dot{\mathfrak{r}}_0\,\operatorname{grad})\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \\
& \left. - \frac{3\{\overline{m}_a - \overline{m}_b\}}{2\overline{M}}\,(\dot{\mathfrak{r}}\,\operatorname{grad})^2\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\right\rangle.
\end{aligned} \tag{8.2}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist klein von zweiter Ordnung, so daß wir die Koordinaten $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}_0$ darin nur in der ersten Näherung, d.h.

[7] HAYWOOD, J.H.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **69**, 2 (1956).
[8] FOCK, V.A.: DAN SSSR. **32**, 28 (1941).
[9] ROBERTSON, M.R.: Ann. of Math. **39**, 101 (1938).

mit ihrem NEWTONschen Wert, zu berücksichtigen brauchen. Deshalb kann man die Gl. (8.2) auch schreiben

$$\left.\begin{aligned}\ddot{\mathfrak{r}}_0 = \frac{\overline{m}_a \overline{m}_b}{\overline{M} c^2} \frac{d}{dt}\Big\langle \frac{3G\mathfrak{r}}{r^3}\Big[\frac{1}{2}\{\overline{m}_a - \overline{m}_b\}(\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{r}}) - \overline{M}(\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{r}}_0)\Big] + \\ + \dot{\mathfrak{r}}\Big[\frac{\{\overline{m}_a - \overline{m}_b\}}{2\overline{M}}\Big\{\dot{\mathfrak{r}}^2 + \frac{3G\overline{M}}{r}\Big\} - \frac{16}{3}\Big\{\frac{\varepsilon_a}{\overline{m}_a} - \frac{\varepsilon_b}{\overline{m}_b}\Big\}\Big] - 2\dot{\mathfrak{r}}_0\dot{\mathfrak{r}}^2\Big\rangle.\end{aligned}\right\} \tag{8.3}$$

Die Äquivalenz von (8.3) mit (8.2) ergibt sich durch eine längere, direkte Rechnung ohne Schwierigkeit. Die Terme in der spitzen Klammer auf der rechten Seite von (8.3) haben alle den NEWTONschen Wert. Sie ändern sich also periodisch mit der Umlauffrequenz auf der NEWTONschen Ellipsenbahn. Dann verschwindet aber der zeitliche Mittelwert von $\ddot{\mathfrak{r}}_0$, d.h. der Schwerpunkt des Zweikörpersystems bewegt sich in zweiter Näherung im Mittel unbeschleunigt.

Wir untersuchen nun die Bewegung in den Relativkoordinaten $\mathfrak{r}$. Dabei benutzen wir, daß nach (8.3) in erster Näherung $\dot{\mathfrak{r}}_0 = \text{const}$ gilt. Man kann also immer erreichen, daß der Schwerpunkt unseres Systems in erster Näherung ruht. In einem solchen Koordinatensystem ergibt sich aus (7.2) nach einigen Umformungen für $\mathfrak{r}$ die folgende Bewegungsgleichung

$$\left.\begin{aligned}\ddot{\mathfrak{r}} + \frac{G\overline{M}\mathfrak{r}}{r^3} = \frac{\mathfrak{r}}{c^2 r^3}\Big\{\frac{G\overline{M}}{r}[4,2] - \dot{\mathfrak{r}}^2[1,-1] - \dot{r}^2\Big[0,\frac{9}{2}\Big] + K\Big\} - \\ - \frac{\dot{\mathfrak{r}}}{c^2}\frac{d}{dt}\Big(\frac{1}{r}\Big)[4,2].\end{aligned}\right\} \tag{8.4}$$

Dabei haben wir zur Abkürzung

$$K \equiv \frac{16G}{3}\Big\{\frac{\varepsilon_a}{\overline{m}_a}\overline{m}_b + \frac{\varepsilon_b}{\overline{m}_b}\overline{m}_a\Big\}$$

gesetzt und die Bezeichnung von ROBERTSON[9]

$$[k,l] \equiv \frac{G}{\overline{M}}\{k\overline{m}_a^2 + l\,\overline{m}_a\overline{m}_b + k\overline{m}_b^2\}$$

eingeführt. Aus der Form der Gl. (8.4) erkennt man, daß die Bewegung auch in der zweiten Näherung eben ist. In der Bewegungsebene, etwa der x, y-Ebene, führen wir jetzt Polarkoordinaten r und φ ein

$$x = r\cos\varphi, \qquad y = r\sin\varphi. \tag{8.5}$$

Dann liefert eine zu der bekannten Rechnung in der NEWTONschen Theorie ganz analoge Betrachtung für den „Drehimpuls" in zweiter Näherung

$$r^2\dot{\varphi} = D\Big\{1 - \frac{[4,2]}{rc^2}\Big\}. \tag{8.6}$$

Die Konstante D stimmt dabei in erster Näherung mit der Drehimpulskonstanten D_1 der NEWTONschen Theorie überein. Weiter ergibt sich für die Größe $\left(\frac{\dot{\mathfrak{r}}^2}{2} - \frac{G\overline{M}}{r}\right)$, die bis auf einen konstanten Faktor (die reduzierte Masse) formal dem Energieausdruck der NEWTONschen Theorie gleicht, entsprechend der Rechnung in der NEWTONschen Theorie aus (8.4) mit (8.5) und (8.6) in zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}\{\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\} - \frac{G\overline{M}}{r} \\ &= H + \frac{1}{c^2}\left\{\frac{1}{r}\left(K - H_1[6,-3]\right) - \frac{G\overline{M}\,[5,-\frac{1}{2}]}{r^2} - \frac{(D_1)^2[0,\frac{3}{2}]}{r^3}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{8.7}$$

Dabei hat die Konstante H in erster Näherung denselben Wert wie die Energiekonstante H_1 der NEWTONschen Theorie.

Aus (8.6) und (8.7) erhält man die Differentialgleichung der Bahn in der Form

$$\frac{d^2u}{d\varphi^2} + u = A + \frac{Bu}{c^2} - \frac{Cu^2}{c^2}. \tag{8.8}$$

Dabei haben wir $u = 1/r$ gesetzt und die Konstanten

$$A = \frac{1}{D^2}\left\{G\overline{M} + \frac{1}{c^2}\left(K + H_1[2,7]\right)\right\}, \qquad B = \frac{G\overline{M}\,[6,9]}{(D_1)^2}, \qquad C = \left[0, \frac{9}{2}\right]$$

eingeführt. Die Bahngleichung (8.8) läßt sich in bekannter Weise[10] angenähert lösen. Man findet dann für den Winkel, um den sich das Peristron pro Umlauf dreht, den Wert

$$\Delta\Phi = \frac{6\pi G^2\overline{M}^2}{c^2(D_1)^2} \cdot \frac{(\overline{m}_a^2 + \overline{m}_b^2)}{\overline{M}^2}. \tag{8.9}$$

Der erste Faktor ist die sich aus den astronomischen Bewegungsgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie ergebende Periastrondrehung[9], die für $\overline{m}_a/\overline{m}_b \to 0$ (Probeteilchen) in den EINSTEINschen Wert übergeht. Nach der „skalaren" Theorie kommt noch der Faktor $\frac{(\overline{m}_a^2 + \overline{m}_b^2)}{\overline{M}^2}$ hinzu, der bei Doppelsternen derselben Masse gleich $\frac{1}{2}$, für $\overline{m}_a/\overline{m}_b \to 0$ (Probeteilchen) aber gleich 1 ist.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor PAPAPETROU für die Anregung zu dieser Untrsuchung, sowie für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Ratschläge herzlich danken.

[10] Vgl. etwa BERGMANN, P. G.: Introduction to the Theory of Relativity, S. 215. New York 1953.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 544—566 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Zur Abhängigkeit lichtelektrischer Ströme von der elektrischen Feldstärke*

Von

F. Stöckmann

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. November 1956)

Es wird gezeigt, daß alle Photoleiter auf Grund ihres Leitungsmechanismus in vier Gruppen eingeteilt werden können, die sich durch die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme charakteristisch unterscheiden. So kann man zunächst erklären, warum die Photoströme bei verschiedenen Typen von Photoleitern um Größenordnungen verschieden sein können. Die Zuordnung eines Photoleiters zu einer bestimmten Gruppe hängt jedoch nicht nur von der Substanz ab, sondern auch von der Art der Anregung. Das erklärt weiter, warum die spektrale Verteilung der Photoströme von der Feldstärke abhängen kann. Schließlich haben noch die Randbedingungen einen Einfluß auf die Konzentrationsverteilung der Ladungsträger im Photoleiter und damit auf die Größe der Photoströme. So kann man verstehen, daß auch die Art der Kontakte z. B. darüber entscheidet, ob man die Photoströme mit großen Feldstärken sättigen kann oder nicht.

§ 1. Einleitung und Fragestellung

In einem Photoleiter stellt sich bei einer Bestrahlung als stationärer Zustand zwischen der optischen Erzeugung freier Ladungsträger und ihrem Verlust durch Rekombination eine von der Dunkelkonzentration abweichende Konzentration freier Ladungsträger ein. Zu ihrer Berechnung eignen sich die Verfahren der chemischen Reaktionskinetik, Beispiele dafür finden sich in großer Anzahl in der Literatur. — Mit der Konzentration freier Ladungsträger ändert sich die elektrische Leitfähigkeit, und infolgedessen beobachtet man in einem elektrischen Feld eine Stromänderung, den Photostrom Δi. Bei kleinen Feldstärken ergibt sich Δi einfach mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes aus der veränderten Trägerkonzentration. Bei großen Feldstärken ist jedoch außerdem zu berücksichtigen, daß die zusätzlichen Ladungsträger während ihrer Lebensdauer durch das elektrische Feld merklich von ihrem Entstehungsort fortgeführt werden, also Konzentrationsverschiebungen erfolgen und diese ebenfalls den Photostrom beeinflussen. Bei hinreichend großen Feldstärken können sie sich über den ganzen Elektrodenabstand erstrecken, so daß alle Ladungsträger, die durch die Bestrahlung erzeugt

* Die Arbeit wurde anläßlich eines Preisausschreibens von der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgezeichnet. (Die Redaktion.)

wurden, ohne Rekombinationen verlustlos aus dem Photoleiter herausgezogen werden. Dann wird der Photostrom als Funktion der Feldstärke gesättigt.

Zur vollständigen Beschreibung von Photoströmen hat man also 1. die Konzentrations*änderungen* reaktionskinetisch zu berechnen und 2. die Konzentrations*verschiebungen* durch das elektrische Feld. Grundsätzlich kann man zwar beide Aufgaben nicht unabhängig voneinander behandeln. Setzt man aber kleine Feldstärken voraus, so daß Konzentrationsverschiebungen vernachlässigt werden können, so liegt praktisch nur die erste Aufgabe vor. Andererseits kann man bei kleinen Bestrahlungsstärken einen allgemeinen einfachen Reaktionsmechanismus voraussetzen und kann dann die zweite Aufgabe in größerer Allgemeinheit behandeln. Das Letztere ist der Inhalt der vorliegenden Untersuchung. — Die erste Aufgabe ist anscheinend prinzipiell gelöst, wenn auch in jedem Einzelfall immer wieder neue Fragen über den Reaktionsmechanismus der beteiligten Störstellen auftreten und beantwortet werden müssen. Zur zweiten Aufgabe existieren dagegen bis jetzt fast nur Einzeluntersuchungen, die auf bestimmte Sonderfälle zugeschnitten sind, ohne das Problem allgemein zu lösen.

Daß hier tatsächlich noch ein Problem von allgemeinerer Bedeutung vorliegt, ist aus vielen experimentellen Untersuchungen bekannt. Bei Isolatoren und Ionenleitern mißt man im gesättigten Photostrom eine Elementarladung, die pro absorbiertes Lichtquant den ganzen Elektrodenabstand durchläuft*, bei Stoffen mit größerer elektronischer Leitfähigkeit findet man dagegen um Größenordnungen höhere Werte oder auch gar keine Sättigungsströme**. Die Konzentrationsverschiebungen erfolgen also offenbar keineswegs nach einem einfachen allgemein gültigen Mechanismus.

Zur Erklärung dieser Unterschiede sind mancherlei Vorschläge gemacht worden. Tatsächlich folgen sie zwangsläufig aus den verschiedenen Leitungsmechanismen der betreffenden Photoleiter. Das ist kürzlich für den Grenzfall kleiner Bestrahlungsstärken, also kleiner Störungen

* Diese Quantenausbeute $\eta = 1$ ergibt eine Stromausbeute von der Größenordnung 1 mA/Lumen, der genaue Wert hängt entsprechend der Quantenenergie und der Augenempfindlichkeit von der Wellenlänge ab. Bei Photoelementen findet man genau diese Größenordnung, bei Vakuumphotozellen nur etwa 10 μA/Lumen, bei Halbleiter-Photowiderständen dagegen 1 A/Lumen bis maximal 100 A/Lumen.

** Für eine Modellsubstanz, den KBr-KH-Mischkristall, ist der kontinuierliche Übergang von einem Photoleiter mit überwiegender Ionenleitung zu überwiegender Elektronenleitung experimentell und theoretisch untersucht worden. Daraus ergaben sich die ersten Hinweise, wie diese Unterschiede zu deuten sind[1].

[1] Hilsch, R., u. R.W. Pohl: Z. Physik **108**, 55 (1937); **112**, 252 (1939). — Pohl, R.W., u. F. Stöckmann: Ann. Phys. (6) **1**, 275 (1947); **6**, 89 (1949). — Stöckmann, F.: Z. Physik **128**, 185 (1950).

der elektronischen Gleichgewichte im Photoleiter gezeigt worden[2]. Danach müssen die Photoleiter in vier Gruppen eingeteilt werden, die sich durch ihr Verhalten bei großen Feldstärken charakteristisch unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst qualitativ begründet, daß diese Gruppeneinteilung auch für beliebige Bestrahlungsstärken gültig bleibt, und dann gezeigt, wie sich so manche sehr verschiedenartige Beobachtungen verstehen lassen, die zum Teil schon lange bekannt sind, ohne daß eine Erklärung auch nur versucht worden ist. Im einzelnen werden diskutiert die Abhängigkeit der spektralen Verteilung lichtelektrischer Ströme von der Feldstärke und der Einfluß der Kontakte auf die Photoströme.

§ 2. Allgemeines über Konzentrationsverschiebungen im elektrischen Feld

Einfache qualitative Überlegungen zeigen, daß der Leitungsmechanismus in einem Photoleiter von entscheidender Bedeutung dafür ist, in welcher Weise ein elektrisches Feld Konzentrationsverschiebungen zusätzlicher Ladungsträger hervorrufen kann. Auf einen schmalen Bereich in der Mitte eines Photoleiters, der im Dunkeln isoliert, falle ein kurzer Lichtblitz, der Δn freie Elektronen und ebenso viele freie Defektelektronen Δp erzeuge. Fig. 1a stellt diesen Zustand schematisch dar. Durch das angelegte elektrische Feld werden die Elektronen zur Anode und die Defektelektronen zur Kathode hin bewegt, beide entsprechend ihrer Beweglichkeit, bis sie nach Ablauf ihrer Lebensdauer τ als freie Ladungsträger wieder festgelegt werden. Diesen Zustand zeigt Fig. 1b. Vom Ausgangszustand unterscheidet er sich wesentlich durch positive und negative Raumladungen an den Stellen, wo die Defektelektronen und die Elektronen gebunden worden sind.

Wenn dagegen die Dunkelleitfähigkeit des Photoleiters hinreichend groß ist, können sich keine Raumladungen ausbilden. Im Gegensatz zum Isolator sind hier (Fig. 1c) auch außerhalb des Bereichs der „Lichtsonde" freie Ladungsträger vorhanden, nämlich im skizzierten Beispiel n_0 freie Elektronen. Die von ihnen herrührende Leitfähigkeit verhindert die Entstehung von Raumladungen, und darum sind jetzt nur solche Konzentrationsverschiebungen möglich, die durch die Elektronen n_0 elektrisch neutralisiert werden können. Für die Defektelektronen ändert sich nichts gegenüber dem Isolator, denn die Raumladung, die sie erzeugen würden, wird neutralisiert durch Elektronen, die ihnen von der Kathode her entgegenkommen. Elektronen dagegen, die aus dem

[2] Stöckmann, F.: The ranges of charge carriers in photoconductors. In R. G. Breckenridge (Herausgeber), Photoconductivity. New York: John Wiley & Sons 1956.

Bereich der Lichtsonde zusätzlich zur Anode hin wandern würden, könnten nicht neutralisiert werden, Konzentrationsverschiebungen in dieser Richtung sind darum nicht möglich. In diesem Fall ergibt sich also am Ende der Lebensdauer eine Konzentrationsverschiebung der Elektronen gemeinsam mit den Defektelektronen zur Kathode (Fig. 1 d). Selbstverständlich sind nicht die durch den Lichtblitz erzeugten freien Elektronen selbst dem elektrischen Feld entgegen dorthin transportiert worden, vielmehr befinden sich dort nur genau so viele wie zusätzliche Defektelektronen, und zwar sind sie von der Kathode her kommend durch die Defektelektronen dort angestaut worden.

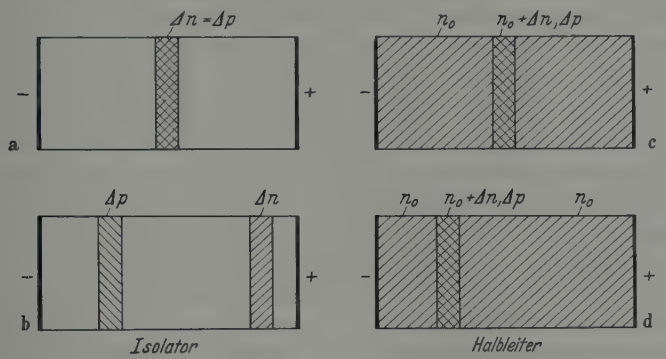


Fig. 1 a—d. In einem Isolator werden optisch ausgelöste freie Elektronen und Defektelektronen durch ein elektrisches Feld nach entgegengesetzten Richtungen transportiert. Dabei entstehen Raumladungen. In einem Leiter werden sie dadurch vermieden, daß nur die Minoritätsträger als Gruppe erhöhter Konzentration wandern. Die durch sie erzeugte Raumladung wird durch eine gleich starke Anstauung von entgegenkommenden Majoritätsträgern neutralisiert

Dieser zweite Fall wird modifiziert, wenn entweder außerhalb der Lichtsonde freie Elektronen und freie Defektelektronen in gleicher Konzentration vorhanden sind, also beim Eigenleiter, oder wenn die durch den Lichtblitz erzeugten Defektelektronen praktisch unbeweglich sind, was z.B. bei einer Ionisierung von Störstellen der Fall wäre. In beiden Fällen sind in mäßigen Feldern überhaupt keine Konzentrationsverschiebungen möglich, denn dadurch würden notwendig Raumladungen entstehen, die mit der vorausgesetzten großen Leitfähigkeit nicht verträglich sind. Erst bei sehr starken Feldern, die aber in einem Stoff mit relativ großer Leitfähigkeit experimentell vielleicht gar nicht erzeugt werden können, sind Konzentrationsverschiebungen möglich. Sie bewirken eine ungleichmäßige Verteilung der Leitfähigkeit längs der Strombahn, infolgedessen eine Felddivergenz, und dazu gehören gemäß der Poissonschen Differentialgleichung Raumladungen, trotz der vorausgesetzten großen Leitfähigkeit. Die Konzentrationsverschiebungen bei diesen Leitungsmechanismen unterscheiden sich jedoch in ihrer Art und Auswirkung auf die Photoleitung von den zuvor betrachteten Beispielen.

Offenbar sind diese vier Möglichkeiten nur Grenzfälle von allgemeineren Zusammenhängen. Der Fall des Isolators läßt sich von den übrigen durch die Bedingung $\tau_R \gg \tau$ abgrenzen, wobei τ_R die dielektrische Relaxationszeit bedeutet, das ist die Abklingzeit für Raumladungen, definiert durch $\tau_R = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$. In den drei anderen Beispielen ist dagegen $\tau_R \ll \tau$, sie unterscheiden sich voneinander durch die genannten speziellen Voraussetzungen über den Leitungsmechanismus.

Die hier besprochenen Unterschiede zwischen den vier Gruppen treten erst in Erscheinung, wenn die durch das Feld erzeugten Konzentrationsverschiebungen sich über eine mit dem Elektrodenabstand vergleichbare Länge erstrecken. Bei kleineren Feldstärken gilt für alle Photoleiter das Ohmsche Gesetz auch in der Integralform, d.h. der Photostrom ist der angelegten Spannung proportional. — Doch auch im anderen Grenzfall extrem hoher Feldstärken verhalten sich wieder alle Gruppen gleich, wenn nämlich die Laufzeit beider Ladungsträger von Elektrode zu Elektrode klein gegen die Relaxationszeit des Photoleiters ist. Der Ausgleich der Raumladungen, der ja die Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen verursacht, erfordert die Zeit τ_R. Er kann darum nicht mehr wirksam werden, wenn die zusätzlichen Ladungsträger während dieser Zeit längst durch das elektrische Feld aus dem Photoleiter entfernt worden sind. Bei solch hohen Feldstärken sollte sich also hinsichtlich des Photostroms jeder Stoff wie ein Isolator verhalten. Ob sich solch hohe Feldstärken experimentell erreichen lassen, ohne daß ein Durchschlag erfolgt oder seine Vorstadien eine einwandfreie Messung der Photoströme unmöglich machen, ist allerdings eine Frage, die wohl nur von Fall zu Fall beantwortet werden kann.

§ 3. Zur quantitativen Behandlung der Konzentrationsverschiebungen

Eine quantitative Diskussion der allgemeinen Zusammenhänge hat von den Kontinuitätsgleichungen für die Elektronen und die Defektelektronen und von der Poissonschen Differentialgleichung für die Felddivergenz auszugehen. Es besteht aber keinerlei Aussicht, dieses System von drei gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen allgemein zu lösen, ganz abgesehen davon, daß man auch für die Quellen und Senken der freien Ladungsträger in den Kontinuitätsgleichungen keine allgemeinen Aussagen machen könnte.

Beschränkt man sich aber auf kleine Störungen der Gleichgewichtskonzentrationen durch die Bestrahlung, d.h. auf hinreichend kleine Bestrahlungsstärken, so vereinfacht sich das allgemeine System zu einem linearen Gleichungssystem, das man mit bekannten Methoden lösen kann. Für den wichtigsten Fall eines linearen Leiters im stationären

Zustand lautet es

$$\operatorname{div} i_+ = \Delta p' e\mu_+ \mathfrak{E}_0 + p_0 e\mu_+ \Delta\mathfrak{E}' - \Delta p'' e D_+ = e[G - r(np - n_0 p_0)],$$
$$\operatorname{div} i_- = \Delta n' e\mu_- \mathfrak{E}_0 + n_0 e\mu_- \Delta\mathfrak{E}' + \Delta n'' e D_- = -e[G - r(np - n_0 p_0)],$$
$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \Delta\mathfrak{E}' = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(\Delta p - \Delta n).$$

Die linken Seiten der Kontinuitätsgleichungen lassen unmittelbar ihre Entstehung aus einem Ohmschen Stromanteil und einem durch Konzentrationsgradienten erzeugten Diffusionsstrom erkennen. Die rechten Seiten, die wegen $\operatorname{div} i = 0$ bis auf das Vorzeichen in beiden Gleichungen übereinstimmen müssen, enthalten als Quellen die Erzeugungsrate G freier Ladungsträger und als Senken eine Verlustreaktion, für die eine gewöhnliche bimolekulare Rekombination angenommen worden ist, mit der man — am zweckmäßigsten durch $\tau = 1/r(p_0 + n_0)$ — eine Lebensdauer τ der freien Ladungsträger definieren kann. Diesem scheinbar sehr speziellen Ansatz kommt für den vorausgesetzten Grenzfall kleiner Störungen tatsächlich eine recht allgemeine Bedeutung zu, denn jeder Rekombinationsmechanismus vereinfacht sich dann zu einem exponentiellen Abklinggesetz. Der Ansatz macht lediglich die eine spezielle Voraussetzung, daß in gleichen Zeiten freie Elektronen und freie Defektelektronen in gleicher Anzahl aus dem Strom ausscheiden, daß also keine nennenswerte Ansammlung von Ladungen in Rekombinationszentren und anderen Störstellen erfolgt.

Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind an anderer Stelle untersucht worden[2], es genügt für das folgende, hier die wichtigsten Ergebnisse zusammenzustellen. Der Gang der Rechnung mit weiteren Zwischenergebnissen ist im Anhang (§6) kurz wiederholt, dort finden sich auch einige Ergänzungen zu der genannten Arbeit. — Die für das vereinfachte lineare Gleichungssystem gültigen Aussagen können natürlich nur mit Vorbehalt auf den allgemeinen Fall großer Bestrahlungsstärken übertragen werden, sie geben aber wohl trotzdem brauchbare Hinweise zum Verständnis der dann zu beobachtenden Erscheinungen.

Aus dem Gleichungssystem erhält man zwangsläufig dieselben vier Grenzfälle, die in §2 allgemein, aber nur qualitativ abgeleitet worden sind. Sie werden voneinander abgegrenzt durch die Größenverhältnisse zwischen τ und τ_R einerseits sowie die zwischen den Beweglichkeiten μ_+, μ_- und der „Gruppenbeweglichkeit" μ^* andererseits. Diese stimmt im Grenzfall reiner n- oder p-Leiter mit der Beweglichkeit der Minoritätsträger überein, allgemein ist $\mu^* = \mu_+\mu_-(n_0 - p_0)/(p_0\mu_+ + n_0\mu_-)$. Ihre Bedeutung wurde zuerst bei den lichtelektrischen Untersuchungen an KBr-KH-Mischkristallen erkannt[1] und später bei den Injektionsversuchen am Ge wiederentdeckt. Hier erweist sie sich als eine für die gesamte lichtelektrische Leitung maßgebende Größe.

Tabelle 1. *Die vier Gruppen von Photoleitern*

Gruppe	*a*	*b*	*c*	*d*
Bedingungen $\left(\mu^* = \frac{\mu_+\mu_-(n_0-p_0)}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}\right)$	$\tau \ll \tau_R$	$\tau \gg \tau_R$ $\mu^* \approx \mu_+, \mu_-$	$\tau \gg \tau_R$ $\mu^* \ll \mu_+, \mu_-$ wegen $p_0 \approx n_0$	$\tau \gg \tau_R$ $\mu^* \ll \mu_+$ oder μ_- wegen $\mu_+ \ll \mu_-$ oder $\mu_- \ll \mu_+$
Die Bedingungen sind meistens erfüllt bei	Photoströmen in Isolatoren	optischen Band-Band-Übergängen in Störleitern	Eigenleitern	Störstellen-Ionisierung in Störleitern
Beispiele	Diamant, ZnS, organische Kristalle	Ge		ZnO, Cu_2O
Sättigung der Photoströme, wenn (d = Elektrodenabstand)	$\left.\begin{matrix}\mu_+\tau\mathfrak{E}_0 \\ \mu_-\tau\mathfrak{E}_0\end{matrix}\right\} \gg d$	$\mu^*\tau\mathfrak{E}_0 \gg d$	keine Sättigung Maximum von Δi bei $\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\tau_R}\,\mathfrak{E}_0 \approx d$	$\frac{p_0\mu_+ - n_0\mu_-}{p_0 + n_0}\tau_R\mathfrak{E}_0$
Verstärkungsfaktor $f = \Delta i/Ge\frac{d}{2}$	2	$(\mu_+ + \mu_-)/\mu^*$	$\approx \sqrt{\tau/\tau_R}$	$\approx \tau/\tau_R$

Die in §2 diskutierten Konzentrationsverschiebungen ergeben sich aus der Rechnung als Abklingstrecken für die Trägerkonzentrationen. Wenn diese bei großen Feldstärken mit dem Elektrodenabstand vergleichbar werden, werden die Photoströme gesättigt. Anschaulich läßt sich die Größe der Sättigungsströme angeben durch einen Verstärkungsfaktor f. Er bedeutet, wievielmal größer der gemessene Photostrom bei gleichmäßiger Bestrahlung des ganzen Photoleiters ist als der, den man erhält, wenn pro absorbiertes Lichtquant ein Elektron den halben Elektrodenabstand durchläuft*. Zusammen mit einer näheren Charakterisierung der einzelnen Gruppen finden sich die Werte für die Verstärkungsfaktoren in Tabelle 1. Sie erklären in der Tat ohne jede weitere Annahme die bei verschiedenen Photoleitern gefundenen größenordnungsmäßigen Unterschiede von f.

Nur bei Isolatoren erhält man den unmittelbar anschaulichen Wert $f = 2$ in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Gudden und Pohl[3] an Zinkblende und Diamant, durch die sie die quantenhafte Natur des lichtelektrischen Elementarprozesses bewiesen haben. In allen drei anderen Gruppen sind die Zusammenhänge zwischen der

* Bei homogener Bestrahlung des Photoleiters ist der mittlere Weg der Elektronen und der Defektelektronen bis zur entsprechenden Elektrode gleich dem halben Elektrodenabstand. Darum ist diese Strecke die zweckmäßige Bezugsgröße.

[3] Gudden, B., u. R.W. Pohl: Z. Physik **17**, 331 (1923).

Quantenausbeute und dem Verstärkungsfaktor komplizierter. Das erklärt jetzt nachträglich, warum gerade bei Isolatoren besonders einfache Verhältnisse gefunden und diese darum zunächst bevorzugt untersucht wurden. — In organischen Stoffen sind bis jetzt keine gesättigten Photoströme gemessen worden, anscheinend ist die Beweglichkeit der Ladungsträger oder ihre Lebensdauer zu klein.

Der Verstärkungsfaktor $f=(\mu_+ + \mu_-)/\mu^*$ in Gruppe b) der Störstellen-Halbleiter vereinfacht sich für die Grenzfälle reiner n- oder p-Leitung zu $f=(\mu_+ + \mu_-)/\mu_{\min}$ ($\mu_{\min}$ = Beweglichkeit der Minoritätsträger). Dieser Wert ergibt sich auch unmittelbar anschaulich aus den Überlegungen zu Fig. 1 c und 1 d. Experimentell ist dieser Fall an n-Ge untersucht worden[4, 5]. Die Photoströme werden gesättigt, wenn $\mu_+ \tau \mathfrak{E}_0 \gg d$ ist, der Verstärkungsfaktor ist $f=(\mu_+ + \mu_-)/\mu_+$, und die Stellung der Lichtsonde hat den erwarteten Einfluß auf den Photostrom, wenn man den Kristall nicht homogen bestrahlt, sondern den Versuch nach dem Schema der Fig. 1 durchführt. — Völlig analoge Verhältnisse liegen vor, wenn man die zusätzlichen Minoritätsträger nicht durch eine optische Anregung, sondern durch Injektion erzeugt. Dieser Fall ist experimentell beim „Fadentransistor" realisiert, der aus der Versuchsanordnung nach Fig. 1 hervorgeht, wenn man die Lichtsonde durch einen Emittor-Kontakt ersetzt. Aus demselben Grunde wie bei der Photoleitung findet man auch bei der Injektion den gleichen (Strom-)Verstärkungsfaktor und die gleiche Abhängigkeit des Stroms von der Stellung des Emittors.

Von den beiden übrigen Gruppen ist nur sicher, daß die Photoströme wesentlich größer werden können als dem Quantenäquivalent entspricht. Sättigungsströme sind von manchen Autoren an verschiedenen Substanzen gemessen, von anderen Autoren bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen aber nicht bestätigt worden. Neue experimentelle Untersuchungen zu dieser Frage sind im Gang. Bei diesen zwei Gruppen hängt der Verstärkungsfaktor von der Relaxationszeit ab. Das beweist, daß hier die Photoströme durch Raumladungen begrenzt werden. In der Tat kann man von diesem Ausgangspunkt her die Existenz von Sättigungsströmen bei diesen Gruppen auch direkt beweisen (vgl. hierzu auch den Schluß von §6)[2, 5].

In einem neuen Licht erscheint die Gruppeneinteilung mit ihren Konsequenzen, wenn man von den Kontinuitätsgleichungen ausgeht. Danach kann der Photostrom als Summe von zwei Anteilen aufgefaßt werden, einem Teilchenstrom Δi_T und einem Feldstrom Δi_F. Δi_T resultiert unmittelbar aus der Bewegung der zusätzlichen Ladungsträger im Photoleiter und wird in den Kontinuitätsgleichungen durch den $\mathfrak{E}_0$-Term

[4] Nisenoff, M., u. H.Y. Fan: Purdue University, Dep. of Physics 4. Quarterly Report 1952, p. 24. Phys. Rev. **91**, 230 (1954).

[5] Stöckmann, F.: Z. Physik **138**, 404 (1954).

und den Diffusionsstrom dargestellt. Δi_F, dargestellt durch den $\Delta \mathfrak{E}'$-Term, entsteht dagegen aus den Feldverzerrungen, die durch die Bewegung der zusätzlichen Ladungsträger erzeugt werden. Diese Feldverzerrungen verändern den Strom, der von den schon im Dunkeln vorhandenen Ladungsträgern herrührt. Trotzdem werden auch diese Stromänderungen mit Recht als Beitrag zum Photostrom bewertet, weil auch sie nur eine Folge der Bestrahlung sind.

Offenbar ist in einem Material mit kleiner Dunkelleitfähigkeit Δi_F klein, mit verschwindender Dunkelleitfähigkeit wird ja $\Delta i_F = 0$. Andererseits ist in einem Material mit großer Dunkelleitfähigkeit Δi_F groß, jedenfalls dann, wenn der durch die Bestrahlung erzeugte Nichtgleichgewichtszustand lange genug im Photoleiter erhaltenbleibt. Man erhält also als Bedingung für:

Gruppe a) $\quad \Delta i_F \ll \Delta i_T$,
Gruppe b) $\quad \Delta i_F \approx \Delta i_T$,
Gruppe c), d) $\quad \Delta i_F \gg \Delta i_T$.

Der Photostrom $\Delta i = \Delta i_F + \Delta i_T$ erscheint gesättigt, wenn z.B. $\Delta i_F \gg \Delta i_T$ ist und Δi_F praktisch unabhängig von der Feldstärke wird. Tatsächlich braucht der Gesamtstrom dann aber nicht gesättigt zu sein, vielmehr kann die verbleibende Feldabhängigkeit von Δi_T bei entsprechend großen Feldstärken die beobachtete Stromausbeute noch beträchtlich ändern, bevor auch der Gesamtstrom gesättigt wird. Die Werte in Tabelle 1 gelten für den scheinbar gesättigten Photostrom. Die wahren Sättigungsströme bei sehr großen Feldstärken entsprechen in allen vier Gruppen einem Verstärkungsfaktor $f = 2$. Das folgt qualitativ aus den Überlegungen am Ende von §2 und quantitativ aus den Rechnungen in §6.

§4. Zum Einfluß der Feldstärke auf die spektrale Verteilung der Photoströme

Eine ältere, bislang nicht erklärte, aber häufig wieder bestätigte Beobachtung ist die Veränderung des Spektrums der Photoströme durch das elektrische Feld. Ein typisches Beispiel zeigt Fig. 2 [6], nämlich ein immer stärkeres Hervortreten des Gebiets der Absorptionskante mit wachsender Feldstärke. Solche Änderungen der spektralen Verteilung sind offenbar nur möglich, wenn die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme in den verschiedenen Spektralbereichen verschieden ist. Tatsächlich werden die Photoströme in Fig. 2 im Spektralbereich der Eigenabsorption bei hohen Feldstärken gesättigt, während sie im Bereich der Absorptionskante gemäß dem Ohmschen Gesetz oder auch

[6] Gudden, B., u. R.W. Pohl: Z. Physik **2**, 361 (1920).

noch stärker mit der Feldstärke anwachsen. Noch deutlicher zeigt diesen Unterschied der Kennlinien ein zweites Beispiel in Fig. 3[7], in der die Strom-Spannungsabhängigkeiten selbst dargestellt sind.

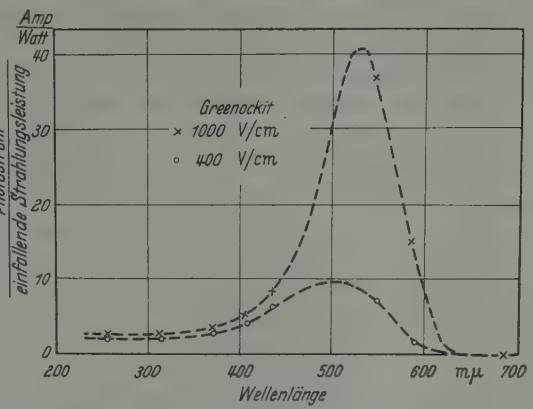


Fig. 2. Eine der ersten Beobachtungen über den Einfluß der Feldstärke auf die spektrale Verteilung des Photostroms in einem natürlichen CdS-Kristall [6]

Sieht man zunächst von dem überproportionalen Stromanstieg bei langen Wellen ab, so erhält man eine Erklärung zwanglos mit Hilfe der in § 2 und 3 diskutierten Gruppeneinteilung der Photoleiter. Hier ist nur zu ergänzen, daß die Zuordnung zu einer bestimmten Gruppe nicht allein von der Substanz, sondern auch von der Art der Anregung abhängt. Im Bereich der Eigenabsorption werden durch ein absorbiertes Lichtquant zwei bewegliche Ladungsträger erzeugt, nämlich ein Elektron und ein Defektelektron. Im Bereich der Absorptionskante, wo das Licht von einer Störstelle absorbiert wird, entsteht dagegen nur ein freier Ladungsträger. Ein Störleiter mit $\tau \gg \tau_R$ gehört im ersten Fall zur Gruppe b), im zweiten dagegen zur Gruppe d). Die maximalen Verstärkungsfaktoren $(\mu_+ + \mu_-)/\mu^*$ bzw. $\approx \tau/\tau_R$ sind für beide Gruppen verschieden, und das erklärt unmittelbar die verschiedene Feldstärkenabhängigkeit der Photoströme im Bereich der Eigenabsorption und der Absorptionskante.

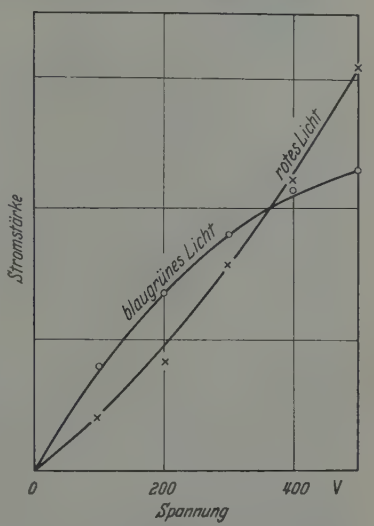


Fig. 3. Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme in HgJ_2 bei Anregung mit kurzwelligem Licht aus dem Spektralbereich der Eigenabsorption und mit langwelligem aus dem Bereich der Absorptionskante ($T = -186°$ C) [7]

Ein Beispiel ähnlicher Art findet man bei negativen Photoeffekten, die durch eine Störstellenabsorption auf der langwelligen Seite der Absorptionskante erzeugt werden können. Bei ihnen muß die stationäre Konzentration freier Ladungsträger kleiner sein als im

[7] KÄMPF, F.: Z. Physik **38**, 104 (1926).

unbestrahlten Photoleiter. Ein reaktionskinetisches Modell, das diese Forderung erfüllt, ist die optische Abspaltung freier Minoritätsträger von lokalisierten Störstellen, wenn die Minoritätsträger hinreichend schnell mit freien Majoritätsträgern rekombinieren[8]. In Konkurrenz zu dieser Abnahme der Leitfähigkeit steht ein direkter positiver Beitrag der Minoritätsträger zum Photostrom, nämlich als Teilchenstrom im Sinn des letzten Absatzes von §3. Mit wachsender Feldstärke nimmt dieser Teilchenstrom zu, die Rekombination dagegen ab, weil immer mehr Minoritätsträger ihre Elektrode erreichen, bevor sie mit einem Majoritätsträger rekombinieren können. Der negative Effekt sollte demnach mit zunehmender Feldstärke schwächer werden und sich schließlich in einen positiven Effekt umkehren. Genau das zeigen Beobachtungen an Au-dotiertem Ge (Fig. 4)[9]. Leider ist ein quantitativer Vergleich mit den angedeuteten Überlegungen noch nicht möglich. Die lokalisierten Störstellen, von denen die Minoritätsträger abgespalten werden, sind notwendig zur Erklärung des negativen Effekts, in den Gleichungen dieser Arbeit sind dagegen keinerlei Störstellen berücksichtigt worden.

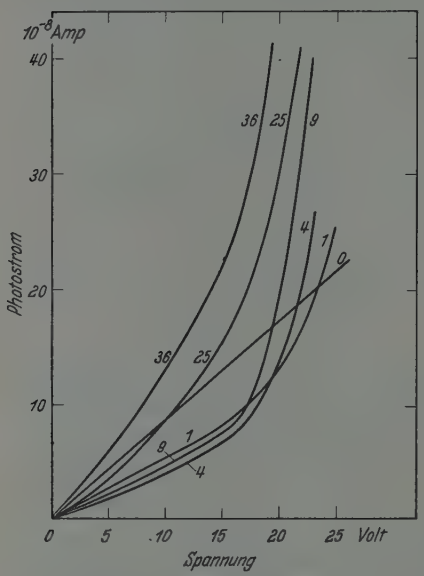


Fig. 4. Strom-Spannungs-Abhängigkeit des negativen Photoeffekts in Au-dotiertem Ge bei 77° K. Parameter ist die in willkürlichen Einheiten angegebene Bestrahlungsstärke der auslöschenden Strahlung mit $\lambda = 1{,}9\,\mu$. Bei allen Messungen wurde der Kristall gleichzeitig auch mit einer konstanten Strahlung aus dem Bereich der Eigenabsorption bestrahlt. Sie allein erzeugt einen Photostrom mit streng Ohmscher Charakteristik (die mit „0" bezeichnete Gerade)[9]

Ob alle bis jetzt bekannten Abhängigkeiten der spektralen Verteilung von der Feldstärke in ähnlicher Weise erklärt werden können, muß offenbleiben. Sicher ist aber, daß in allen solchen Fällen die Strom-Spannungs-Abhängigkeit in den verschiedenen Spektralbereichen verschieden sein muß. Zur Erklärung wird man stets die aus den verschiedenen Anregungsbedingungen folgenden Unterschiede im Leitungsmechanismus zu berücksichtigen haben und darum wohl immer zu prinzipiell ähnlichen Überlegungen gelangen wie hier.

[8] Stöckmann, F.: Z. Physik **143**, 348 (1955).

[9] Newman, R.: Phys. Rev. **94**, 278 (1954).

§ 5. Zum Einfluß der Kontakte auf die Photoströme

In den vorhergehenden Überlegungen wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Konzentrationen der Ladungsträger an den Elektroden durch die Bestrahlung und das elektrische Feld nicht geändert werden. Diese sollten vielmehr Gleichgewichtskonzentrationen sein und darüber hinaus mit den Gleichgewichtskonzentrationen im Innern des unbestrahlten Photoleiters übereinstimmen. Tatsächlich entstehen im allgemeinen aber im Kontakt des Photoleiters mit den Elektroden Raumladungs-Randschichten, die das elektronische Gleichgewicht zwischen Metall und Photoleiter einstellen. Inhalt dieses Paragraphen ist eine Diskussion des Einflusses solcher Randschichten auf die Konzentrationsverschiebungen und damit auf die Abhängigkeit der Photoströme von der elektrischen Feldstärke. Die erste Voraussetzung, daß die Randkonzentrationen von der Bestrahlung und der Feldstärke unabhängige Gleichgewichtskonzentrationen sind, soll jedoch weiter gelten.

Von den Gleichgewichtskonzentrationen im Innern abweichende Randkonzentrationen werden durch ein elektrisches Feld prinzipiell in ähnlicher Weise beeinflußt wie Störungen der Gleichgewichtskonzentrationen im Innern durch eine Bestrahlung, d.h. es erfolgen hier Konzentrationsverschiebungen von den Elektroden in das Innere des Photoleiters hinein, die beim Ge als Injektion oder Extraktion von Minoritätsträgern allgemein bekannt sind. Bei kleinen Abweichungen der Randkonzentrationen von den Innenkonzentrationen haben diese zusätzlichen Konzentrationsverschiebungen keinen Einfluß auf den Photostrom, denn sie erfolgen in gleicher Weise im Dunkeln und bei Bestrahlung des Photoleiters. Das ist im Gültigkeitsbereich des vereinfachten linearen Gleichungssystems fast selbstverständlich, es wird aber trotzdem im mathematischen Anhang (§6) beiläufig mitbewiesen.

Ist die Randkonzentration der Majoritätsträger klein gegen die Innenkonzentration, so liegt eine Sperrschicht vor. Außerhalb der Sperrschicht ist die Feldstärke klein, darum leisten praktisch nur die Ladungsträger einen Beitrag zum Photostrom, die in der Sperrschicht gebildet werden. In der Sperrschicht ist dagegen das elektrische Feld sehr stark, auch wenn keine äußere Spannung angelegt ist, und die Sperrschicht ist sehr dünn. Selbst bei ungewöhnlich kleinen Beweglichkeiten oder Lebensdauern wird darum die Laufzeit der Ladungsträger durch die Sperrschicht hindurch im allgemeinen kurz gegen die Lebensdauer und die Relaxationszeit sein. Damit ist der Grenzfall sehr großer Feldstärken realisiert, in dem sich die vier Gruppen der Photoleiter nicht mehr unterscheiden, sondern alle einen Sättigungsstrom mit einem Verstärkungsfaktor $f = 2$ liefern. Tatsächlich sind Werte von dieser Größenordnung bei allen experimentellen Untersuchungen von Sperrschicht-Photoeffekten gefunden worden, auch wenn in sperrschichtfreien Anordnungen

bei den gleichen Substanzen nur das normale Ohmsche Verhalten und bestenfalls noch der für die betreffende Gruppe charakteristische Sättigungswert bei mittleren Feldstärken beobachtet worden ist.

An einem gewöhnlichen Sperrschicht-Photoelement kann man beide Fälle beobachten, wenn man es mit einer Vorspannung betreibt. Das unbelichtete Photoelement hat die normale Strom-Spannungs-Charakteristik eines Gleichrichters (Fig. 5). Bei einer Vorspannung in Durchlaßrichtung wird die Sperrschicht abgebaut, man findet darum für den Photostrom ungefähr das gleiche Verhalten wie in einem homogenen Leiter, d.h. einen der Spannung proportionalen Anstieg des Stroms, bei dem das Quantenäquivalent erheblich überschritten werden kann. Ohne Vorspannung und mit Vorspannungen in Sperrichtung ist dagegen die Sperrschicht vorhanden. Jetzt wird der Photostrom mit wachsender Spannung gesättigt — wegen der geringen Dicke der Sperrschicht bereits bei recht kleinen Spannungen —, und zwar dem Sperrschicht-Photoeffekt entsprechend mit einem Verstärkungsfaktor $f = 2$. *Der Strom in Sperrichtung, obwohl ein gesättigter Strom, ist also nicht so groß wie der Photostrom in Durchlaßrichtung bei wesentlich kleineren Feldstärken*, eine von einem elementaren Standpunkt völlig unverständliche Tatsache, über die sich erstaunlicherweise aber anscheinend noch niemand gewundert hat. Bei höheren Vorspannungen nimmt der Photostrom auch in der Sperrichtung wieder zu, dann bricht die Sperrschicht zusammen, wie auch der Anstieg des Dunkelstroms bei diesen Spannungen beweist.

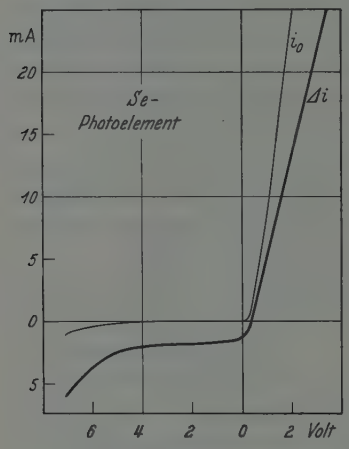


Fig. 5. Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit eines unbelichteten Photoelements ist die eines Sperrschicht-Gleichrichters. Beim belichteten Photoelement erhält man in Sperrichtung einen Sättigungsstrom, der der Quantenausbeute entspricht. In der Durchlaßrichtung ist dagegen der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung nahezu linear, und der Photostrom kann erheblich größer werden als der Sättigungsstrom in Sperrrichtung

In der früher üblichen Ausdrucksweise würde man sagen: Die sperrende Elektrode kann keine Ladungsträger nachliefern, darum erhält man mit Vorspannungen in Sperrichtung nur den lichtelektrischen Primärstrom. Bei einer Vorspannung in Durchlaßrichtung werden dagegen sekundäre Ladungsträger aus dem Ohmschen Kontakt des Photoelements nachgeliefert, infolgedessen ist der Photostrom ein lichtelektrischer Sekundärstrom, und dieser kann viel größer werden als ein reiner Primärstrom. Diese Beschreibung des Photoelements ist allerdings etwas zu sehr vereinfacht und darum nicht ganz korrekt.

So bilden auch in systematischer Hinsicht die Sperrschicht-Photoeffekte eine wertvolle Ergänzung zu den normalen, sie sind bis jetzt der einzige experimentelle Beleg für den Fortfall der Gruppenunterschiede bei extrem hohen Feldstärken.

Diese Überlegungen gelten nicht für Verarmungsrandschichten an Korngrenzen in einem polykristallinen Photoleiter. Dort sind an jeder Korngrenze jeweils zwei Randschichten gegeneinander geschaltet („Doppelrandschichten"), so daß der eigentliche Sperrschicht-Photoeffekt nicht in Erscheinung treten kann. Jetzt wird der Photostrom einfach durch die Änderung des Widerstands der Doppelrandschichten bestimmt, dabei ist jedoch zu beachten, daß in Randschichten der Zusammenhang zwischen der Trägerkonzentration und dem Widerstand komplizierter ist als in homogenen Leitern[10].

Da einfache Sperrschicht-Photoeffekte, also auch Sättigungsströme mit einem Verstärkungsfaktor $f = 2$, bei Doppelrandschichten nicht beobachtet werden können, treten hier die Gruppenunterschiede wieder in Erscheinung, z. B. der Einfluß der Feldstärke auf die spektrale Verteilung. Wegen der inhomogenen Feldverteilung ist aber auch bei Doppelrandschichten die Feldstärke im Innern der Kristallite klein, und darum muß die angelegte Spannung größer werden als bei homogenen Leitern, um diesen Einfluß in Erscheinung treten zu lassen. So ist dieser bereits von Gudden und Pohl in ihren früheren Untersuchungen beobachtete Unterschied zu erklären[11].

Bei großen Randkonzentrationen der Majoritätsträger bilden sich an den Elektroden Anreicherungs-Randschichten. Sie sind schmale Gebiete vergrößerter Leitfähigkeit, und darum haben sie bei kleinen Feldstärken keinen merklichen Einfluß auf den Dunkelstrom. Bei großen Feldstärken erstrecken sich die hohen Randkonzentrationen weiter in das Innere des Photoleiters hinein. Dementsprechend nimmt die Leitfähigkeit zu, der Strom wächst also stärker als proportional zur Spannung. Jedoch behindern die durch das Einwandern der Randkonzentration erzeugten Raumladungen den Stromanstieg, als Grenzgesetz ergibt sich ein quadratischer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung[12] — analog zu der $U^{\frac{3}{2}}$-Abhängigkeit bei raumladungsbegrenzten Strömen im Vakuum*. Für den Photostrom ist eine große Randkonzentration ein Reservoir an Majoritätsträgern. Nur die infolge der Bestrahlung entstandenen Minoritätsträger können hier bei ausreichender Lebensdauer und Beweglichkeit durch ein elektrisches Feld aus dem Photoleiter herausgezogen werden. Die vergrößerte Konzentration der Majoritätsträger wird dagegen durch eine entsprechende Nachlieferung aus der Randschicht heraus aufrechterhalten. Damit entfällt die

* Im Vakuum ist die Elektronenenergie proportional zum Potential, im Festkörper ihre Geschwindigkeit proportional zur Feldstärke. Das ist die Ursache für die verschiedenen Exponenten $\frac{3}{2}$ bzw. 2.

[10] Stöckmann, F.: Z. Physik **146**, 407 (1956).

[11] Gudden, B., u. R. W. Pohl: Z. Physik **5**, 176 (1921).

[12] Smith, R. W., u. A. Rose: Phys. Rev. **97**, 1531 (1955). — Rose, A.: Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).

entscheidende Voraussetzung für die Sättigung der Photoströme. Bei Anreicherungsrandschichten sind also keine gesättigten Photoströme von der Art zu erwarten wie bei raumladungsfreien Kontakten oder bei Verarmungsrandschichten. Dieser Einfluß der Kontakte dürfte die Ursache für die widersprechenden Ergebnisse über die Sättigung von Photoströmen in Se und ähnlichen Photoleitern sein. Systematische Untersuchungen zu dieser Frage sind bis jetzt nicht bekannt, jedoch passen manche Beobachtungen über Photoströme in CdS-Einkristallen mit sperrenden und nichtsperrenden Kontakten zwanglos zu diesen Vorstellungen[13].

Auch mit Anreicherungsrandschichten kann man allerdings keine beliebig großen Ströme bekommen, denn bei ihnen ist, ähnlich wie bei einer Glühkathode, die Fähigkeit begrenzt, Ladungsträger nachzuliefern. Wieder sind also bei großen Feldstärken Sättigungsströme zu erwarten, hier jedoch unabhängig von allen sonstigen Parametern, besonders der Wellenlänge und der Bestrahlungsstärke, immer dann, wenn der Strom den durch die Ergiebigkeit der Elektrode begrenzten Wert erreicht hat.

§ 6. Mathematischer Anhang

Das Gleichungssystem von §3

$$\Delta p' e\mu_+ \mathfrak{E}_0 + p_0 e\mu_+ \Delta\mathfrak{E}' - \Delta p'' eD_+ = e(G - r n_0 \Delta p - r p_0 \Delta n)$$
$$\Delta n' e\mu_- \mathfrak{E}_0 + n_0 e\mu_- \Delta\mathfrak{E}' + \Delta n'' eD_- = -e(G - r n_0 \Delta p - r p_0 \Delta n)$$
$$\Delta\mathfrak{E}' = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(\Delta p - \Delta n)$$

hat die Lösung

$$\Delta p = G\tau + a_1 \cdot e^{x/w_1} + a_2 \cdot e^{x/w_2} + a_3 \cdot e^{x/w_3} + a_4 \cdot e^{x/w_4}$$
$$\Delta n = G\tau + b_1 \cdot e^{x/w_1} + b_2 \cdot e^{x/w_2} + b_3 \cdot e^{x/w_3} + b_4 \cdot e^{x/w_4}.$$

Die Abklingstrecken $w_1, \ldots, w_4$ sind die Wurzeln der Gleichung

$$L_1^4 - L_2^2 \cdot w^2 + L_3 \cdot w^3 + w^4 = 0$$

mit

$$L_1^4 = D_+ D_- \tau\tau_R; \quad L_2^2 = D^*\tau + \bar{D}\tau_R + \mu_+\mu_-\tau\tau_R\mathfrak{E}_0^2; \quad L_3 = (\mu^*\tau + \bar{\mu}\tau_R)\mathfrak{E}_0$$

und

$$\tau = 1/r(p_0 + n_0); \qquad \tau_R = \varepsilon\varepsilon_0/(p_0 e\mu_+ + n_0 e\mu_-)$$

$$D^* = D_+ \frac{n_0\mu_-}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-} + D_- \frac{p_0\mu_+}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}; \quad \bar{D} = D_+ \frac{p_0}{p_0 + n_0} + D_- \frac{n_0}{p_0 + n_0}$$

$$\mu^* = \mu_+ \frac{n_0\mu_-}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-} - \mu_- \frac{p_0\mu_+}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}; \quad \bar{\mu} = \mu_+ \frac{p_0}{p_0 + n_0} - \mu_- \frac{n_0}{p_0 + n_0}$$

[13] Buttler, W. H., u. W. Muscheid: Ann. Phys. (6) **14**, 215 (1954). — Festkörperphysik, Bd. II, S. 102. Leißzig: Johann Ambrosius Barth 1954. — Poppe, I.: Festkörperphysik, Bd. II, S. 114. 1954.

sowie

$$D_+ = \mu_+ \cdot kT/e, \qquad D_- = \mu_- \cdot kT/e \qquad \text{(EINSTEINsche Beziehung)}.$$

Die Abhängigkeit der Wurzeln von der Feldstärke zeigt schematisch Fig. 6; bei großen Feldstärken ist

$$\left.\begin{aligned} w_1 &\approx -L_3; \quad w_2 \approx +L_2^2/L_3 \\ w_3, w_4 &\approx \mp L_1^2/L_2 \approx \mp kT/e\,\mathfrak{E}_0 \end{aligned}\right\} \quad \text{falls}^* \; L_1 \gg L_2$$

oder

$$\left.\begin{aligned} w_1 &\approx -w_2 \approx -L_2 = -\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R}\,\mathfrak{E}_0 \\ w_3, w_4 &\approx \mp L_1^2/L_2 \approx \mp kT/e\,\mathfrak{E}_0 \end{aligned}\right\} \quad \text{falls} \quad L_1 \ll L_2.$$

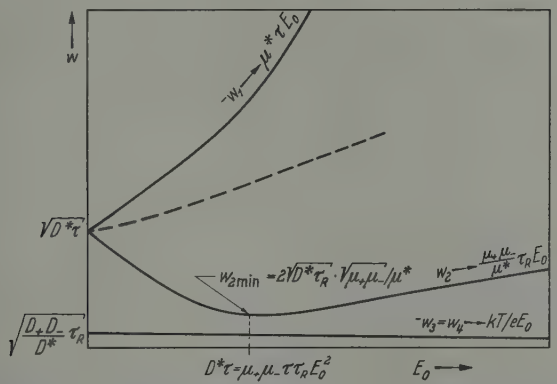


Fig. 6. Die Abklingstrecken in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke (schematisch). Die angegebenen Bezeichnungen gelten für Gruppe b). Für Gruppe a) und d) sind μ^*, D^*, τ und τ_R durch $\bar{\mu}$, $\bar{D}$, τ_R bzw. τ zu ersetzen. In Gruppe c) bleibt die angegebene Feldabhängigkeit für w_3 und w_4 unverändert, dagegen wird $w_1 = -w_2$, dessen Feldabhängigkeit durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist[2]

Für w_1 ergeben sich zunächst drei Grenzfälle, bei Berücksichtigung der Bedingungen, durch die sie realisiert werden können, jedoch vier Möglichkeiten, nämlich die im Hauptteil diskutierten vier Gruppen (Tabelle 2).

Tabelle 2. *Grenzfälle für die Abklingstrecke* w_1

Gruppe	*b*	*a, d*	*c*
$w_1 =$	$-\mu^*\tau\,\mathfrak{E}_0$	$-\bar{\mu}\tau_R\,\mathfrak{E}_0$	$-\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R}\,\mathfrak{E}_0$
falls	$\mu^*\tau \gg \bar{\mu}\tau_R$	$\bar{\mu}\tau_R \gg \mu^*\tau$	$\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R} \gg \mu^*\tau$
und	$\mu^*\tau \gg \sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R}$	$\bar{\mu}\tau_R \gg \sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R}$	$\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R} \gg \bar{\mu}\,\tau_R$
also**	$\tau/\tau_R \gg \mu_+\mu_-/\mu^{*2}$	$\tau/\tau_R \ll \bar{\mu}^2/\mu_+\mu_-$	$\dfrac{\bar{\mu}^2}{\mu_+\mu_-} \ll \dfrac{\tau}{\tau_R} \ll \dfrac{\mu_+\mu_-}{\mu^{*2}}$

* Hier und weiterhin sind bei solchen Bedingungen stets die Beträge gemeint.

** Auf Grund der Definition von μ^* und $\bar{\mu}$ ist $\mu_+\mu_-/\mu^{*2} > \bar{\mu}/\mu^* > \bar{\mu}^2/\mu_+\mu_-$, darum ist mit den Bedingungen dieser Zeile die für $\bar{\mu}/\mu^*$ zwangsläufig erfüllt.

Die Integrationskonstanten a_i und b_i sind durch das ursprüngliche Gleichungssystem miteinander verknüpft, und zwar ist

$$\frac{b_i}{a_i} = \gamma_i = \frac{\left(\frac{p_0\mu_+}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}\tau + \frac{n_0}{p_0+n_0}\tau_R\right)\cdot w_i^2 + \mu_+\tau\tau_R\mathfrak{E}_0\cdot w_i - D_+\tau\tau_R}{\left(\frac{p_0\mu_+}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}\tau - \frac{p_0}{p_0+n_0}\tau_R\right)\cdot w_i^2}$$

bzw.

$$\frac{a_i}{b_i} = \delta_i = \frac{\left(\frac{n_0\mu_-}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}\tau + \frac{p_0}{p_0+n_0}\tau_R\right)\cdot w_i^2 - \mu_-\tau\tau_R\mathfrak{E}_0\cdot w_i - D_-\tau\tau_R}{\left(\frac{n_0\mu_-}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}\tau - \frac{n_0}{p_0+n_0}\tau_R\right)\cdot w_i^2}.$$

Die vier verbleibenden unabhängigen Konstanten werden durch die vier willkürlich vorzugebenden Randkonzentrationen eindeutig bestimmt. Allgemein wird im Grenzfall sehr hoher Feldstärken

$$\gamma_3 = \infty \quad \text{wegen} \quad w_3 = -kT/e\mathfrak{E}_0 \quad \text{und damit} \quad a_3 = 0,$$
$$\delta_4 = \infty \quad \text{wegen} \quad w_4 = +kT/e\mathfrak{E}_0 \quad \text{und damit} \quad b_4 = 0,$$

d.h. von den Abklingprozessen w_3 und w_4 kurzer Reichweite entfällt für Defektelektronen der an der Anode und für Elektronen der an der Kathode. Die Werte der übrigen Konstanten hängen dagegen explizit von den vorgegebenen Randkonzentrationen ab und unterscheiden sich auch für die verschiedenen Gruppen.

Es sei jetzt vorausgesetzt, daß bei großen Feldstärken die Abklingprozesse kurzer Reichweite bis zur Gegenelektrode hin abgeklungen sind. Dann erhält man die Integrationskonstanten a_1 und a_2 — nur diese sind im folgenden von Bedeutung — wegen $a_3 = b_4 = 0$ aus den Gleichungen

$$a_1 + a_2 = \Delta p(0) - G\tau = \pi_0,$$
$$\gamma_1 a_1 e^{d/w_1} + \gamma_2 a_2 e^{d/w_2} = \Delta n(d) - G\tau = \nu_d,$$

also

$$a_1 = \frac{\pi_0\cdot\gamma_2\cdot e^{d/w_2} - \nu_d}{\gamma_2 e^{d/w_2} - \gamma_1 e^{d/w_1}}; \qquad a_2 = \frac{\nu_d - \pi_0\cdot\gamma_1\cdot e^{d/w_1}}{\gamma_2 e^{d/w_2} - \gamma_1 e^{d/w_1}}.$$

Bei kleinen Feldstärken ist $w_3 = -w_4 \neq -kT/e\mathfrak{E}_0$ und damit auch $a_3 \neq 0$. Dafür ist jetzt aber $w_2 \approx (\pm)\, kT/e\mathfrak{E}_0$ (außer in Gruppe c), vgl. Fig. 6), also $w_2 \ll d$, so daß sich hier dieser Abklingprozeß nicht bis zur Gegenelektrode auswirken kann. Ist $w_1 < 0$ (andernfalls sind in den Bezeichnungen überall Anode und Kathode sowie Elektron und Defektelektron zu vertauschen), so gilt also für die Anode

$$\left.\begin{aligned} a_1 + a_3 &= \pi_0 \\ \gamma_1 a_1 + \gamma_2 a_3 &= \nu_0 \end{aligned}\right\} \quad a_1 = \frac{\pi_0\gamma_3 - \nu_0}{\gamma_3 - \gamma_1}.$$

Wenn die Randkonzentrationen von den Innenkonzentrationen abweichen, sind bereits im unbestrahlten Photoleiter das Feld und die

Verteilung der Ladungsträger inhomogen. Zur Berechnung des Photostromes $\Delta i = i_h - i_d$ (wobei wegen der Inhomogenitäten $i_d \neq i_0$ ist), hat man also jeweils zwischen Δp, Δn und $\Delta \mathfrak{E}$ für den bestrahlten (Index $_h$ „hell") und den unbestrahlten Photoleiter (Index $_d$ „dunkel", $G = 0$) zu unterscheiden. Dann wird wegen

$$i - i_0 = (\Delta p\, e\mu_+ + \Delta n\, e\mu_-)\, \mathfrak{E}_0 + (p_0 e\mu_+ + n_0 e\mu_-)\, \Delta\mathfrak{E} - \Delta p'\, eD_+ + \Delta n'\, eD_-$$

$$\Delta i = i_h - i_d = [(\Delta p_h - \Delta p_d)\, e\mu_+ + (\Delta n_h - \Delta n_d)\, e\mu_-]\, \mathfrak{E}_0 +$$

$$+ (p_0 e\mu_+ + n_0 e\mu_-)\, (\Delta\mathfrak{E}_h - \Delta\mathfrak{E}_d) - (\Delta p_h - \Delta p_d)'\, eD_+ + (\Delta n_h - \Delta n_d)'\, eD_-.$$

Bei Integration über den ganzen Elektrodenabstand entfällt der Beitrag des zweiten Summanden, weil die angelegte Spannung $U = \int_0^d \mathfrak{E}\, dx$ sich durch die Bestrahlung nicht ändert, sowie der Beitrag der Diffusionsglieder, weil die Randkonzentrationen Gleichgewichtskonzentrationen, also unabhängig von der Bestrahlung sein sollen. Somit verbleibt einfach

$$\Delta i = \frac{\mu_+ e\mathfrak{E}_0}{d} \int_0^d (\Delta p_h - \Delta p_d)\, dx + \frac{\mu_- e\mathfrak{E}_0}{d} \int_0^d (\Delta n_h - \Delta n_d)\, dx.$$

Im Gültigkeitsbereich dieser linearen Näherung ist also der Photostrom unabhängig von allen Inhomogenitäten und hängt nur von der Gesamtzahl der zusätzlichen Ladungsträger ab.

In den hier auszuführenden Integralen können die Abklingprozesse w_3 und w_4 kurzer Reichweite vernachlässigt werden. Darum wird nach Einsetzen der oben berechneten Werte für die Integrationskonstanten

$$\Delta p_h - \Delta p_d = G\tau(1 + A_1 \cdot e^{x/w_1} + A_2 \cdot e^{x/w_2})$$

$$\Delta n_h - \Delta n_d = G\tau(1 + B_1 \cdot e^{x/w_1} + B_2 \cdot e^{x/w_2})$$

mit

$$A_1 = -\frac{\gamma_2 \cdot e^{d/w_2} - 1}{\gamma_2 \cdot e^{d/w_2} - \gamma_1 \cdot e^{d/w_1}} \qquad A_2 = -\frac{1 - \gamma_1 \cdot e^{d/w_1}}{\gamma_2 \cdot e^{d/w_2} - \gamma_1 \cdot e^{d/w_1}}$$

$$= -\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 - \gamma_1}; \qquad = -\frac{1 - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \quad \text{für} \quad w_1, w_2 \gg d;$$

$$B_1 = \gamma_1 \cdot A_1; \qquad B_2 = \gamma_2 \cdot A_2.$$

Ist auch $w_2 \ll d$, so trägt der A_2-Term ebenfalls praktisch nichts zu den Integralen bei. Dann wird

$$\Delta p_h - \Delta p_d = G\tau(1 + A_1 \cdot e^{x/w_1})$$

$$\Delta n_h - \Delta n_d = G\tau(1 + B_1 \cdot e^{x/w_1})$$

mit

$$A_1 = -\frac{\gamma_3 - 1}{\gamma_3 - \gamma_1}, \qquad B_1 = \gamma_1 \cdot A_1 \quad \text{für} \quad w_2 \ll d \ll |w_1| \quad \text{und} \quad w_1 < 0.$$

Ausführung der Integrationen und Reihenentwicklung der erhaltenen Exponentialfunktionen ergibt schließlich für w_1, $w_2 \gg d$

$$\Delta i = \frac{G e d}{2}\left(\mu_+ \tau \mathfrak{E}_0 \frac{w_1(\gamma_1-1) - w_2(\gamma_2-1)}{(\gamma_2-\gamma_1) w_1 w_2} + \mu_- \tau \mathfrak{E}_0 \frac{\gamma_1 w_2(\gamma_2-1) - \gamma_2 w_1(\gamma_1-1)}{(\gamma_2-\gamma_1) w_1 w_2}\right)$$
$$= \frac{G e d}{2} \cdot 2,$$

(für die letzte Umrechnung benötigt man die Definitionsgleichung für γ, sowie die für w_1 und w_2 gültigen Beziehungen $w_1 \cdot w_2 = -\mu_+ \mu_- \tau \tau_R \mathfrak{E}_0^2$ und $w_1 + w_2 = -(\mu^* \tau + \bar{\mu} \tau_R) \mathfrak{E}_0$)

dagegen für $|w_1| \gg d \gg w_2$ und $w_1 < 0$

$$\Delta i = \frac{G e d}{2}\left(-\frac{\gamma_3 - 1}{\gamma_3 - \gamma_1} \cdot \frac{(\mu_+ + \gamma_1 \mu_-) \tau \mathfrak{E}_0}{w_1} + \frac{\gamma_3 + \mu_+/\mu_-}{\gamma_3 - \gamma_1} \cdot \frac{2(1-\gamma_1)\mu_- \tau \mathfrak{E}_0}{d}\right).$$

Die Faktoren von $Ged/2$ sind definitionsgemäß die Verstärkungsfaktoren f. Die Werte für die einzelnen Gruppen finden sich zusammen mit einigen für die betreffende Gruppe charakteristischen Zwischenergebnissen in Tabelle 3. Die Diskussion dieser Ergebnisse unter physikalischen Gesichtspunkten bildet den Inhalt der vorliegenden Untersuchung.

Das für w_1, $w_2 \gg d$ erhaltene allgemeine Ergebnis $f = 2$ kann man auch direkt gewinnen, und zwar ohne Beschränkung auf den Grenzfall kleiner Bestrahlungsstärken. Dann lauten die Kontinuitätsgleichungen

$$\operatorname{div} i_+ = p' e \mu_+ \mathfrak{E} + p e \mu_+ \mathfrak{E}' - p'' e D_+ = e(G - R)$$
$$= e \mu_+ \left[p\left(-\varphi - \frac{kT}{e} \ln \frac{p}{p_0}\right)'\right]' = e(G - R),$$
$$\operatorname{div} i_- = e \mu_- \left[n\left(-\varphi + \frac{kT}{e} \ln \frac{n}{n_0}\right)'\right]' = -e(G - R).$$

Hieran erkennt man zunächst, daß die Diffusionsterme bei großen Potentialen $\varphi \gg kT/e$ vernachlässigt werden können. Außerdem entfällt auch bei beliebigem Verlustgesetz der allgemeine Rekombinationsterm R, wenn die Lebensdauer τ der Ladungsträger groß gegen ihre Laufzeit von Elektrode zu Elektrode ist, also stets bei hinreichend hohen Feldstärken. Setzt man dann noch $\mu_+ \mathfrak{E} = d/\tau_+$ und $\mathfrak{E}' = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0}(\Delta p - \Delta n) = \frac{\Delta p - \Delta n}{(p\mu_+ + n\mu_-)\tau_R}$ auf Grund der POISSONschen Differentialgleichung, so wird aus den Kontinuitätsgleichungen

$$p' + \frac{p\mu_+}{p\mu_+ + n\mu_-} \cdot \frac{\Delta p - \Delta n}{d} \cdot \frac{\tau_+}{\tau_R} = G \cdot \frac{\tau_+}{d},$$
$$n' + \frac{n\mu_-}{p\mu_+ + n\mu_-} \cdot \frac{\Delta p - \Delta n}{d} \cdot \frac{\tau_-}{\tau} = -G \cdot \frac{\tau_-}{d}.$$

Sind die Laufzeiten auch klein gegen die Relaxationszeit, also $\tau_+, \tau_- \ll \tau_R$, so können schließlich noch die zweiten aus $\mathfrak{E}'$ entstandenen Glieder neben den ersten vernachlässigt werden. Also ist $\mathfrak{E}' \approx 0$, folglich $\mathfrak{E} = \text{const} = \mathfrak{E}_0$, und so verbleibt nur

$$p' \mu_+ \mathfrak{E}_0 = G; \qquad n' \mu_- \mathfrak{E}_0 = -G.$$

Tabelle 3. *Eigenschaften der vier Gruppen für* $w_1 < 0$, *jedoch* $|w_1| \gg d$ *und* $w_2 \approx -\mu_+ \mu_- \tau \tau_R \mathfrak{E}_0^2 / w_1 \ll d$, *also* $\mu_+ \mu_- \tau \tau_R \mathfrak{E}_0^2 \gg D^* \tau + \bar{D} \tau_R$

Gruppe	*a* (Isolator)	*b* (Störleiter, Band-Band-Übergang)	*c* (Eigenleiter)	*d* (Störleiter, Störstellen-Ionisierung)
w_1	$-\bar{\mu}\,\tau_R\,\mathfrak{E}_0$	$-\mu^*\,\tau\,\mathfrak{E}_0$	$-\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R}\,\mathfrak{E}_0$	$-\bar{\mu}\,\tau_R\,\mathfrak{E}_0$
w_1 ist negativ im	p-Leiter	n-Leiter		p-Leiter ($\mu_+ \tau_R \gg \mu_- \tau$)
γ_1	$-n_0/p_0$	1	1	$-n_0/p_0$
w_2	$\dfrac{\mu_+\mu_-(p_0+n_0)}{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}\,\tau\,\mathfrak{E}_0$	$\dfrac{p_0\mu_+ + n_0\mu_-}{n_0 - p_0}\,\tau_R\,\mathfrak{E}_0$	$+\sqrt{\mu_+\mu_-\tau\,\tau_R}\,\mathfrak{E}_0$ ($\gg d$!)	$\dfrac{p_0+n_0}{p_0}\,\mu_-\tau\,\mathfrak{E}_0$
γ_2	$-\mu_+/\mu_-$	n_0/p_0	1	$\dfrac{p_0}{p_0+n_0}\cdot\dfrac{\mu_+\tau_R}{\mu_-\tau}$
$A_1;\ A_2\cdot e^{d/w_2} = \dfrac{\gamma_1-1}{\gamma_2}$	$-1;\ \dfrac{p_0+n_0}{p_0}\cdot\dfrac{\mu_-}{\mu_+}$	$-1;\ 0$	$-\frac{1}{2};\ -\frac{1}{2}$	$-1;\ 0$
$B_1;\ B_2\cdot e^{d/w_2} = \gamma_1 - 1$	$\dfrac{n_0}{p_0};\ -\dfrac{p_0+n_0}{p_0}$	$-1;\ 0$	$-\frac{1}{2};\ -\frac{1}{2}$	$\dfrac{n_0}{p_0};\ -\dfrac{p_0+n_0}{p_0}$
$f = \Delta i \Big/ \dfrac{G\,e\,d}{2}$	$\dfrac{p_0+n_0}{p_0}\left(\dfrac{\tau}{\tau_R} + \dfrac{2\mu_-\tau\,\mathfrak{E}_0}{d}\right)$	$\dfrac{\mu_+ + \mu_-}{\mu^*}\left(1 + \dfrac{\tau_R}{\tau}\cdot\dfrac{2\mu_-\tau\,\mathfrak{E}_0}{d}\right)$	Für $-w_1 = w_2 \approx d/3$ Maximum von f mit $f \approx \dfrac{\mu_+ + \mu_-}{4\sqrt{\mu_+\cdot\mu_-}}\cdot\sqrt{\tau/\tau_R}$	$\dfrac{p_0+n_0}{p_0}\left(\dfrac{\tau}{\tau_R} + \dfrac{2\mu_-\tau\,\mathfrak{E}_0}{d}\right)$
$f(w_2 \gg d)$	2	2	2	2

Mit den Randbedingungen $p(0) = p_0$ und $n(d) = n_0$ ist die Lösung

$$(p - p_0)\,\mu_+ \mathfrak{E}_0 = G \cdot x; \qquad (n - n_0)\,\mu_- \mathfrak{E}_0 = G(d - x)$$

und

$$\Delta i = (p - p_0)\,e\mu_+ \mathfrak{E}_0 + (n - n_0)\,e\mu_- \mathfrak{E}_0 = \frac{G e d}{2} \cdot 2.$$

Bei diesen großen Feldstärken erhält man also grundsätzlich immer einen gesättigten Photostrom, der der Quantenausbeute entspricht.

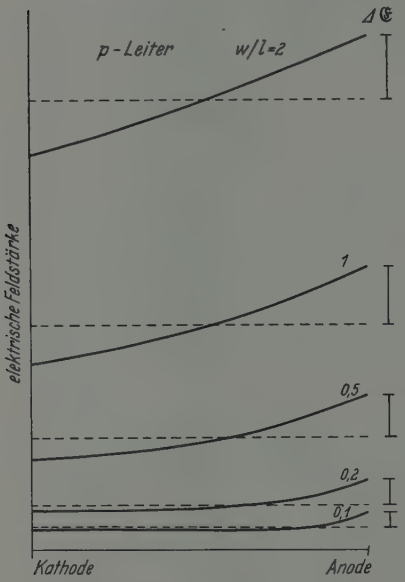


Fig. 7. Zur Entstehung raumladungsbegrenzter Sättigungsströme bei unbeweglichen Minoritätsträgern. Bei kleinen Feldstärken weicht das Feld kaum von der gestrichelt gezeichneten homogenen Verteilung ab. Nur unmittelbar vor der Anode (im p-Leiter) ist die Feldstärke größer als weiter im Innern. Mit wachsender Spannung wird die Verarmungszone vor der Anode und damit das Gebiet erhöhter Feldstärke breiter, jedoch ändert sich dabei nicht die maximale Felddivergenz, die durch die Raumladungsdichte der unbeweglichen Minoritätsträger nach völliger Verarmung an Majoritätsträgern erzeugt und unmittelbar vor der Anode bereits bei kleinen Spannungen erreicht wird. Mit wachsender Spannung kann diese Felddivergenz also nicht größer werden, sondern sie erstreckt sich nur weiter ins Innere des Photoleiters hinein und im Grenzfall bis zur Kathode. Dann ist die maximal mögliche Feldverzerrung erreicht und damit zugleich auch die maximale Abweichung des Stroms vom Dunkelstrom, d.h. ein Sättigungswert des Photostroms

Der allgemeine Grenzfall $f = 2$ liegt vor, wenn beide Laufzeiten klein gegen τ und klein gegen τ_R sind — es genügt also nicht, daß die Laufzeiten nur kurz gegen die Lebensdauer sind. Bei mittleren Feldstärken werden die Photoströme mit den für die einzelnen Gruppen verschiedenen Verstärkungsfaktoren scheinbar gesättigt, wenn $w_1 \gg d \gg w_2$ ist und der zweite Summand von Δi klein gegen den ersten ist, dieser ist wegen $w_1 \sim \mathfrak{E}_0$ ja unabhängig von $\mathfrak{E}_0$. Die Laufzeiten erfüllen jetzt zwar nicht die strengen Bedingungen des allgemeinen Grenzfalls, aber dafür gelten andere klare Größenordnungsbeziehungen. In Gruppe b) ist dann z. B. $\tau_R \ll \tau_+$, $\tau_- \ll \tau$ und in Gruppe d) $\tau_+ \ll \tau_R \ll \tau \ll \tau_-$. Wie im allgemeinen Grenzfall sind wieder bestimmte Vernachlässigungen erlaubt, und darum kann man den für die betreffende Gruppe charakteristischen Verstärkungsfaktor auch hier für beliebige Bestrahlungsstärken berechnen und so schließlich die Allgemeingültigkeit der Gruppeneinteilung beweisen.

So ist z. B. für einen p-Leiter der Gruppe d) $\mu_+ \tau_R \gg \mu_- \tau$ und $n_0 = 0$, also $\bar{\mu} = \mu_+$. Wird $\mu_+ \tau_R \mathfrak{E} \gg d$, so werden wegen $\tau \gg \tau_R$ alle zusätzlichen Defektelektronen verlustlos aus dem Photoleiter herausgezogen. Die unbeweglichen negativen Ladungen erzeugen dann eine Raumladungsdichte $-\varrho$ und diese nach der POISSONschen Gleichung ein Feld

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \frac{\varrho}{\varepsilon \varepsilon_0}\left(\frac{d}{2} - x\right).$$

An der Anode ist der Photostrom ein reiner Feldstrom, also wird

$$\Delta i = p_0 e \mu_+ \cdot \Delta \mathfrak{E}(0) = p_0 e \mu_+ \cdot \frac{\varrho d}{2 \varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\varrho d}{2 \tau_R} = \frac{G e d}{2} \cdot \frac{\tau}{\tau_R},$$

denn die Raumladungsdichte $\varrho = \Delta n \cdot e$ ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Rekombination zu $\Delta n = G/r p_0 = G\tau$ (Fig. 7).

Zusammenfassung

Mit Hilfe qualitativer Überlegungen in §2 und einer für kleine Bestrahlungsstärken allgemeinen Rechnung in §6 wird der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Konzentrationsverteilung von freien Ladungsträgern untersucht, die durch Bestrahlung in einem Photoleiter erzeugt werden. Allgemein ergeben sich Konzentrationsverschiebungen durch das elektrische Feld, der Leitungsmechanismus des Photoleiters entscheidet jedoch darüber, ob und in welcher Weise dabei entstehende Raumladungen ausgeglichen werden können. Auf Grund der verschiedenen Leitungsmechanismen hat man vier Gruppen von Photoleitern mit verschiedenen Strom-Spannungs-Abhängigkeiten der Photoströme zu unterscheiden, nämlich a) Isolatoren; b) Störleiter, in denen zusätzliche Ladungsträger durch einen Band-Band-Übergang erzeugt werden; c) Eigenleiter; d) Störleiter, in denen zusätzliche Ladungsträger durch Ionisierung von Störstellen erzeugt werden.

Allen Gruppen gemeinsam ist ein Ohmsches Verhalten des Photostroms bei kleinen Feldstärken und ein der Quantenausbeute entsprechender Sättigungsstrom bei sehr großen Feldstärken. Bei mittleren Feldstärken verhalten sich die vier Gruppen verschieden. Bei den Gruppen b) und d) erhält man scheinbar gesättigte Photoströme, und diese können beträchtlich größer sein als dem Quantenäquivalent entspricht. In Gruppe b) sind es raumladungsfreie Sättigungsströme mit einem Verstärkungsfaktor, der im wesentlichen gleich dem Verhältnis der Beweglichkeiten ist, und in Gruppe d) raumladungsbegrenzte Sättigungsströme mit einem Verstärkungsfaktor von der Größenordnung τ/τ_R (τ = Lebensdauer der freien Ladungsträger, τ_R = dielektrische Relaxationszeit des Photoleiters). Der Verstärkungsfaktor ist ein relatives Maß für den Photostrom und bedeutet die Anzahl von Elementarladungen, die pro absorbiertes Lichtquant die Elektroden erreichen, im allgemeinen Grenzfall ist also $f = 2$. Isolatoren und Eigenleiter ergeben bei mittleren Feldstärken keine gesättigten Photoströme, bei den Eigenleitern ist jedoch ein Maximum des Verstärkungsfaktors von der Größenordnung $\sqrt{\tau/\tau_R}$ zu erwarten.

Die Zuordnung zu Gruppe b) oder d) mit ihren verschiedenen Verstärkungsfaktoren hängt nicht nur von der Substanz, sondern auch von der Art der optischen Anregung ab. Diese Tatsache kann den schon

lange bekannten Einfluß des elektrischen Feldes auf die spektrale Verteilung der Photoströme erklären. Ein ähnliches Beispiel für die Feldabhängigkeit ist die Umkehr negativer Photoeffekte in positive bei großen Feldstärken, auch sie kann durch die Konzentrationsverschiebungen erklärt werden.

Die Konzentrationsverteilung der Ladungsträger im Innern des Photoleiters hängt auch von den Randbedingungen ab. Unter diesem Gesichtspunkt kann man schließlich die zum Teil widersprechenden Ergebnisse verstehen, die an Photoleitern mit verschiedenen Kontakten gefunden wurden. Speziell erweist sich der eigentliche Sperrschicht-Photoeffekt als der Grenzfall sehr großer Feldstärken, bei dem die Gruppenunterschiede wieder verschwinden.

Quantitativ lassen sich diese Überlegungen allgemein nur für den Grenzfall kleiner Bestrahlungsstärken durchführen. Man hat von den Kontinuitätsgleichungen für die positiven und die negativen Ladungsträger und der Poissonschen Gleichung für die Felddivergenz auszugehen und gelangt dann zu Lösungen, in denen die Konzentrationsverschiebungen durch vier Abklingprozesse repräsentiert werden. Ihre Abhängigkeit vom Leitungsmechanismus ist formal die Ursache für das verschiedene Verhalten von Photoleitern mit unterschiedlichem Leitungsmechanismus.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 567—572 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin
und dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

Das Mikrowellenspektrum von TlJ und $BiCl_3$ im 3 cm- und 1,5 cm-Band

Von

Helmut Happ*

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. Oktober 1956)

Mittels eines Stark-Effekt-Mikrowellenspektrometers und unter Verwendung einer heizbaren Absorptionszelle wurden die Rotationsspektren von $Tl^{205}J$ und $Tl^{203}J$ sowie $BiCl_3$ im 3 cm- und 1,5 cm-Band untersucht. Auf Grund der gemessenen Übergänge ergaben sich folgende Molekülдaten:

$Tl^{205}J$: $B_e = 814{,}4 \pm 0{,}2$ MHz, $r_e = 2{,}8136 \pm 0{,}0003$ Å
$\alpha_e = 1{,}96 \pm 0{,}03$ MHz
$Tl^{203}J$: $B_e = 817{,}5 \pm 0{,}2$ MHz, $r_e = 2{,}8136 \pm 0{,}0003$ Å
$\alpha_e = 1{,}98 \pm 0{,}03$ MHz
$eqQ = -523 \pm 50$ MHz, $m(Tl^{205}J)/m(Tl^{203}J) = 1{,}010 \pm 0{,}001$
$BiCl_3^{35}$: $B_0 = 1497 \pm 5$ MHz.

Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine heizbare Absorptionszelle für ein Stark-Effekt-Mikrowellenspektrometer konstruiert, die im Bereich von Zimmertemperatur bis etwa 400° C brauchbar ist und damit das Mikrowellenspektrum von TlJ und $BiCl_3$ im 3 und 1,5 cm-Band untersucht.

Die Untersuchung der Rotationsspektren von Molekülen im Mikrowellengebiet hat wegen der großen Empfindlichkeit, der großen Meßgenauigkeit und dem hohen Auflösungsvermögen der Mikrowellenspektrometer in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die Untersuchungssubstanz muß dabei in Gasform bei einem Druck von einigen 10^{-2} Torr vorliegen.

Der der Mikrowellenspektroskopie unmittelbar zugängliche Bereich gasförmiger Substanzen läßt sich auf feste Substanzen ausdehnen, wenn man sie in einer geeigneten Absorptionszelle soweit erhitzt, daß ihr Dampfdruck in die Größe einiger 10^{-2} Torr kommt. Einen ersten wesentlichen Schritt in dieser Richtung unternahmen Townes und Mitarbeiter [*1*] durch Konstruktion einer bis auf 1000° C aufheizbaren

* Zur Zeit im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

Absorptionszelle für ein STARK-Effekt-Spektrometer. Sie untersuchten damit die Rotationsspektren der Alkalihalogenide im 1 cm-Band [2].

Die vorliegende Arbeit schließt an diese Untersuchungen an. Innerhalb des hier gewählten Temperaturbereiches wurden der Messung das TlJ und das $BiCl_3$ zugänglich, die die gut deutbaren Spektren des zweiatomigen und symmetrischen Rotators besitzen.

Experimentelles

Das zur Untersuchung benutzte STARK-Effekt-Spektrometer war in konventioneller Weise aufgebaut [3] und für das 3 cm- und 1,5 cm-Band ausgelegt. Als Strahlungsquelle wurde ein 3 cm-Klystron vom Typ 2K25 benutzt. Die Strahlung im 1,5 cm-Band wurde durch Vervielfachung erzeugt. Zur STARK-Effektmodulation diente eine 100 kHz Rechteckspannung.

Frequenzmessungen erfolgten mit einem H_{011}-Resonator, der mit Hilfe des NH_3-Inversionsspektrums geeicht worden war. Die Frequenzmessungen im 3 cm-Band konnten dadurch auf ± 1 MHz genau durchgeführt werden. Die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers betrug mit einer 1 m langen Absorptionszelle etwa 10^{-8} für den Absorptionskoeffizienten.

Die heizbare Absorptionszelle war für Temperaturen bis etwa 400° C konstruiert. Gegenüber einer bei Zimmertemperatur betriebenen Absorptionszelle hat man für die Konstruktion einer heizbaren Zelle einige Gesichtspunkte besonders zu beachten.

1. Es darf keine wesentliche Verschlechterung der mikrowellentechnischen Eigenschaften und

2. keine Verminderung der mechanischen Stabilität im heißen, evakuierten Zustand auftreten.

3. Es muß sich eine möglichst gleichmäßige Dampfdichteverteilung innerhalb der Zelle erzielen lassen.

Fig. 1 zeigt die entsprechend diesen Forderungen gewählte Konstruktion. Die Absorptionszelle ist ein 1 m langes Messingrohr von $25{,}4 \times 12{,}7$ mm² ($1'' \times {}^1/_2''$) Querschnitt, in welchem die STARK-Elektrode mittels sechs keramischer Bolzen gelagert ist. Sie ist an beiden Seiten durch Glimmerfenster mit Aluminiumdichtungen abgeschlossen. An diese Absorptionszelle sind zwei weitere Messingrohre von je 1 m Länge zum Temperaturausgleich angefügt. Diese Zellenkombination befindet sich in einem Vakuummantel aus Stahl. Seine hochvakuumdicht aufgesetzten Abschlußflansche dienen gleichzeitig zum Anschluß der übrigen Mikrowellenteile und zur Zuführung der STARK-Spannung. Das ganze Aggregat konnte in einem Rohrofen von 2 m Länge erhitzt werden. Es war so orientiert, daß die Elektrode in der Absorptionszelle mit ihrer

Breitseite vertikal stand, um ein Durchhängen derselben im heißen Zustand zu vermeiden.

Durch die Einführung der Absorptionszelle in den Vakuummantel wurde sie druckentlastet und vor Oxydation geschützt. Außerdem entfielen dadurch heiße Hochvakuumdichtungen. Die Evakuierung der Absorptionszelle erfolgte über die Undichtigkeiten an den Keramikhalterungen. Andererseits waren diese Undichtigkeiten klein genug, um einen Dampfdruck von 10^{-2} Torr bei ständigem Nachdampfen von Substanz aufrechterhalten zu können. Um die Dämpfung der Mikrowellenstrahlung durch die Zelle selbst klein zu halten, war sie aus Messing

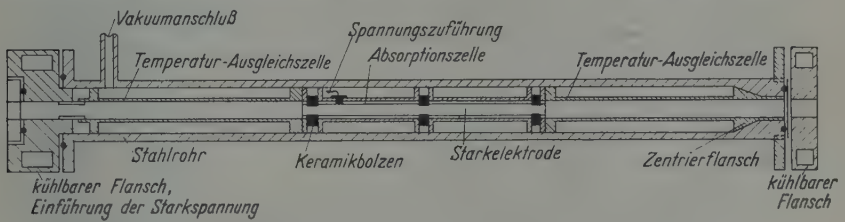


Fig. 1. Heizbare Absorptionszelle für das STARK-Effektspektrometer, in einem Stahlrohr montiert. Schematische Darstellung

gefertigt worden. Diese Wahl erwies sich jedoch wegen der chemischen Reaktionsfreudigkeit des Messings gegenüber Substanzen bei hohen Temperaturen als nachteilig.

Ergebnisse und Diskussion

Das Rotationsspektrum von TlJ wurde bei Temperaturen zwischen 275 und 330° C beobachtet, wobei bei 275° C die beste Auflösung erzielt wurde. Die Absorptionsfrequenzen lassen sich gemäß der für den zweiatomigen Rotator zuständigen Beziehung darstellen als:

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D(J+1)^3 \qquad (1)$$

mit

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \tfrac{1}{2}).$$

Eine Abschätzung der Konstanten D, welche die Zentrifugalverzerrung beschreibt,

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2} \qquad (2)$$

(ω = Grundschwingungsfrequenz) ergibt einen Wert von 0,1 kHz, so daß der zweite Term in (1) bei den hier gemessenen Übergängen und der vorliegenden Meßgenauigkeit vernachlässigt werden kann. Die Tabelle 1 enthält die gemessenen Absorptionsfrequenzen. Von $Tl^{205}J$ wurden im 3 cm-Band die Übergänge $J=4\rightarrow5$, $v=0,1$, $J=5\rightarrow6$, $v=0,1$, im 1,5 cm-Band die Übergänge $J=9\rightarrow10$, $v=0, 1, 2, 3$, $J=10\rightarrow11$,

$v=0, 1, 2$, gemessen. Von $Tl^{203}J$ konnten die Übergänge $J=10\rightarrow 11$, $v=0, 1, 2, 3$ gemessen werden.

Jede Linie dieses Spektrums zeigt wegen der Quadrupolwechselwirkung des J-Kernes mit dem elektrischen Molekülfeld Quadrupolhyperfeinstruktur (QHFS). Für einen linearen Rotator beträgt die Wechselwirkungsenergie [3]

$$E_Q = -eqQ \cdot Y(\mathrm{FJI}). \qquad (3)$$

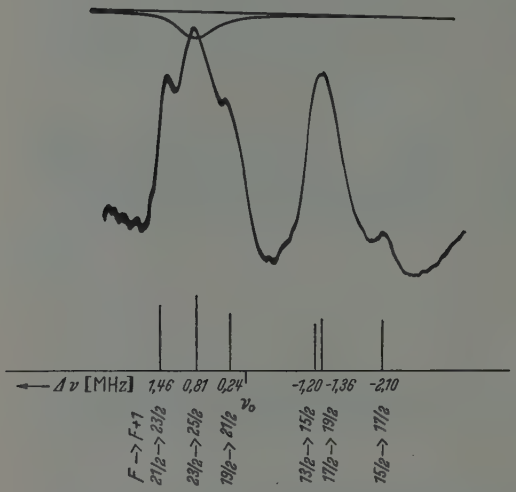


Fig. 2. QHFS des Überganges $J=9\rightarrow 10$, $v=0$ von $Tl^{205}J$. Oben Oszillographenaufnahme, unten theoretisches Bild. Die vollständige Wiedergabe aller Feinheiten ist durch die STARK-Effektmodulation gestört

Tabelle 1. *Lagen der gemessenen Rotationsübergänge in TlJ. Die Werte geben die Mittelfrequenzen ν_0 des QHFS-Aufspaltungsbildes der Übergänge an*

$J\rightarrow J+1$	v	ν MHz
	$Tl^{205}J$	
$4\rightarrow 5$	0	8136,5
	1	8117,0
$5\rightarrow 6$	0	9757,0
	1	9734,0
$9\rightarrow 10$	0	16270,8
	1	16232,0
	2	16191,4
	3	16152,0
$10\rightarrow 11$	0	17896,0
	1	17852,8
	2	17809,2
	$Tl^{203}J$	
$10\rightarrow 11$	0	17963,2
	1	17919,2
	2	17875,8
	3	17831,8

Hierin ist eqQ die Quadrupolkopplungskonstante, $Y(\mathrm{FJI})$ eine Funktion der Gesamtdrehimpulsquantenzahl F mit dem Rotationsdrehimpuls J des ungestörten Niveaus und dem Kernspin I des Quadrupolkernes als Parameter. Diese Funktion ist für einen weiten Bereich der Argumente tabelliert [3], so daß man leicht ein theoretisches Aufspaltungsbild für einen Übergang $J\rightarrow J+1$ berechnen kann. F befolgt die Auswahlregel $\Delta F=0, \pm 1$. Die Konstante eqQ ergibt sich dann mit Hilfe des gemessenen Aufspaltungsbildes. Fig. 2 zeigt die teilweise aufgelöste QHFS des Überganges $J=9\rightarrow 10$ von $Tl^{205}J$ mit den Komponenten $\Delta F=+1$ die weitaus stärker sind als die Komponenten $\Delta F=0$, -1. Die Kopplungskonstante ergab sich zu

$$eqQ = -523 \pm 50 \text{ MHz}$$

und war im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Isotopenverbindungen gleich. Die gemäß der Beziehung (1) aus dem Meß-

ergebnissen gewonnenen Moleküldaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt*.

Tabelle 2. *Moleküldaten von TlJ*

	B_e (MHz)	r_e (Å)	α_e (MHz)	eqQ (MHz)
$Tl^{205}J$	$814{,}4 \pm 0{,}2$	$2{,}8136 \pm 0{,}0003$	$1{,}96 \pm 0{,}03$	-523 ± 50
$Tl^{203}J$	$817{,}5 \pm 0{,}2$	$2{,}8136 \pm 0{,}0003$	$1{,}98 \pm 0{,}03$	-523 ± 50

Massenverhältnis $m(Tl^{205})/m(Tl^{203}) = 1{,}010 \pm 0{,}001$.

Aus Elektronenbeugungsmessungen ist für TlJ ein Wert von $r = 2{,}87 \pm 0{,}03$ Å als Abstand zwischen dem Tl- und dem J-Kern bekannt [5]. Erfahrungsgemäß liegen die aus Mikrowellenmessungen bestimmten Kernabstände r_e zweiatomiger Molekeln immer niedriger als die durch Elektronenbeugungsmessungen bestimmten. Dies hat sehr wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Mikrowellenspektroskopie die Rotationsübergänge, die zu verschiedenen angeregten Schwingungszuständen gehören, gut auflösen kann, und daher r_e exakt bestimmbar wird, während bei Elektronenbeugungsmessungen die Beiträge der Moleküle in den verschiedenen Schwingungszuständen nicht trennbar sind. Es wird dadurch ein größerer Kernabstand vorgetäuscht als es dem Gleichgewichtsabstand r_e entspricht.

Da die Messungen die Bestimmung von B_e für $Tl^{205}J$ und $Tl^{203}J$ ermöglichten, konnte auch das Massenverhältnis der beiden Tl-Isotope berechnet werden. Es stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Verhältnis der im Taschenbuch für Chemiker und Physiker von J. Dans und E. Lax (1943) angegebenen Massen von Tl^{205}, $m(Tl^{205}) = 205{,}059$ M.E. und Tl^{203} $m(Tl^{203}) = 203{,}059$ M.E. überein.

Die Untersuchung des $BiCl_3$, wurde stark behindert durch Reaktion der Substanz mit der Zelle. Bei etwa 200° C erschien eine ungefähr 20 MHz breite Absorption mit dem Schwerpunkt bei 17944 MHz und eine ebenfalls sehr breite Absorption bei 8982 MHz. Auf Grund einer Berechnung des Spektrums mittels Moleküldaten aus Elektronenbeugungsmessungen wurden diese Absorptionen den Übergängen $J = 5 \rightarrow 6$ und $2 \rightarrow 3$ von $BiCl_3^{35}$ zugeordnet. Diese Zuordnung wird gestützt durch die Tatsache, daß die Absorption bei 17944 MHz fast bei der doppelten Frequenz der zweitgenannten Absorption liegt, wie es entsprechend der für den symmetrischen Rotator zuständigen Beziehung

$$\nu = 2B_0(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \qquad (4)$$

* Beim Abschluß der vorliegenden Messungen wurde dem Verfasser eine Notiz in Phys. Rev. **98**, 1159 (1955) bekannt, in der M. Mandel und A. H. Barrett über Mikrowellenmessungen an den Tl-Halogeniden berichten. Für $Tl^{205}J$ geben sie Moleküldaten an, die im Rahmen meiner Meßgenauigkeit gut mit meinen Werten übereinstimmen.

für das Frequenzverhältnis von $J = 5 \rightarrow 6$ und $2 \rightarrow 3$ auch sein muß. Aus (4) ergibt sich

$$B_0 = 1497 \pm 5 \text{ MHz}, \qquad D_J < 0{,}03 \text{ MHz}.$$

Eine K-Aufspaltung konnte wegen der genannten Schwierigkeiten nicht beobachtet werden.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Professor Dr. R. Honerjäger im Physikalischen Institut von Frankfurt a.M. begonnen und im II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin zu Ende geführt. Herrn Professor Honerjäger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine ständige Unterstützung. Herrn Professor Czerny möchte ich meinen Dank für die Förderung des in seinem Institut durchgeführten Teiles der Arbeit sagen. Herrn Dipl.-Phys. Fitzky danke ich für die Überlassung des von ihm erbauten Spektrometers in Berlin für meine abschließenden Messungen und für wertvolle technische Hinweise beim Aufbau meines Spektrometers in Frankfurt a.M.

Literatur

[*1*] Stitch, M.L., A. Honig and D.H. Townes: Phys. Rev. **86**, 813 (1952). — [*2*] Honig, A., M. Mandel, M.L. Stitch and C.H. Townes: Phys. Rev. **96**, 629 (1954) (zusammenfassende Arbeit). — [*3*] Gordy, W., W.V. Smith and R.F. Trambarulo: Microwave Spectroscopy. 1953. — [*4*] Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure I, II. 1951. — [*5*] Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Teil 2, Molekeln I.

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 573—576 (1957)

National Physical Laboratory of India, New Delhi 12

Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. I

By

S. Parthasarathy and P.P. Mahendroo

With 2 figures in the text

(Eingegangen am 9. November 1956)

A relationship between the efficiency of a quartz transducer oscillating in organic liquids as expressed by the conversion of electrical input to the total heating and the ultrasonic absorption coefficients of those liquids has been worked out on the basis of the experimental work carried out earlier in this Laboratory.

1. Introduction

Quartz transducers have been extensively used for the production of high frequency sound waves in liquids. When these high frequency sound waves traverse a liquid medium, there is a rise in temperature [*1*]. Parthasarathy and his co-workers [*2*] have shown recently by extensive experiments that when this sound energy is converted into heat energy there is a definite relation between the two forms of energy given by $I = JH$ (where I is the sound energy; H is the heat generated and J is the constant of equivalence which has the same value as the Joule's constant of mechanical equivalent of Heat). Thus one can measure the amount of sound energy radiated by the transducer surface into the media by the rise in temperature of the medium. Further it is well-established that when a quartz crystal oscillates in a liquid, the rise in temperature is due partly to the absorption of the ultrasound in the medium and partly to the dielectric heating of the quartz crystal itself, which can be measured by a substitution experiment where the quartz is replaced by a glass plate of similar dimensions, dielectric constant and plated surface [*3*]. Experiments were designed and conducted in this Laboratory to measure the input electrical power fed into a crystal immersed in different liquids and the energy coming out of the transducer surface in terms of total rise in temperature. The overall efficiency of the quartz crystal is defined as the ratio of the energy coming out of the crystal as heat to the input electrical energy fed into the crystal.

2. Discussion

The overall efficiency at five frequencies in different liquids as measured in this Laboratory [*4*], [*5*], [*6*] is shown in Table 1. The

Table 1

Liquid	Absorption coefficient $\times 10^{17}$ $(\alpha/\nu^2 \times 10^{17})$	Overall efficiency percentage at frequency of				
		2·84 Mc/s	4·916 Mc/s	8·70 Mc/s	8·52 Mc/s	14·7 Mc/s
1	2	3	4	5	6	7
1. Carbon disulphide . . .	7700	—	63·5	46·1	—	9·3
2. Chloroform	400 B	62·1	69·0	49·0	—	7·2
3. Carbon tetrachloride . .	586	63·7	69·0	49·3	25·6	10·5
4. Benzene	808	63·7	69·0	44·2	26·4	10·7
5. Acetone	37	—	75·06	63·1	—	10·9
6. Toluene	123	—	70·1	—	—	—
7. Xylene-m	89	—	69·1	50·1	—	12·1
8. Methyl ethyl ketone. . .	33	81·0	66·2	46·0	34·3	13·4
9. Methyl alcohol	30	—	87·2	—	—	—
10. Ethyl alcohol	54	—	78·0	—	—	—
11. Propyl alcohol-n	75	—	77·9	51·3	35·4	13·1
12. Butyl alcohol-n	194 PG	67·4	73·1	61·6	—	14·4
13. Ethylene glycol.	269	65·8	62·0	—	25·0	11·9
14. Cyclohexanone	60	—	71·1	58·0	—	13·3
15. Ethyl butyrate	280	—	70·4	—	—	—
16. Chlorobenzene	99	65·0	66·5	53·4	25·5	11·7
17. Hexane	77 PG	74·8	68·4	57·0	—	13·0

Ref. B: BIQUARD, P.; PG: PELLAM and GALT.

absorption coefficient (α/ν^2) is shown in column (2) of this Table. The overall efficiencies are plotted against absorption coefficient at the frequencies of 2·84, 4·916, 8·7, 8·52 (3rd harmonic of 2·84) and 14·7 Mc/s

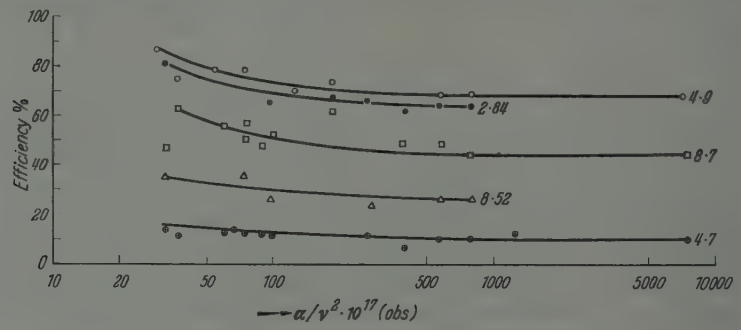


Fig. 1. Total efficiency of a quartz transducer

(3rd harmonic of 4·9), resulting in a series of curves as shown in the graph. The frequency is denoted against each curve in the graph.

If $\varkappa$ denotes the experimental absorption coefficient $\times 10^{17}$ $(\alpha/\nu^2 \times 10^{17})$ and y the percentage overall efficiency, the plot of $\varkappa$ and $\varkappa/y$ is found to be a straight line for each of the absorption efficiency curves shown in the graph. This is shown in figure 2 at one of the frequencies (2·84 Mc/s).

Hence the curves are of the form

$$y = \frac{x}{a + bx} \tag{1}$$

where a and b are constants.

The constants a and b were calculated for each curve by the method of least squares and are shown in Table 2.

Table 2

Frequency Mc/s	a	b
1. 2·84 (Fundamental)	− 0·1044	0·0158
2. 4·916 (Fundamental)	− 0·1100	0·0147
3. 8·70 (Fundamental)	− 0·3900	0·0230
4. 8·52 (3rd harmonic of 2·8) . .	− 0·4390	0·0396
5. 14·70 (3rd harmonic of (4·9) . .	− 1·172	0·1010

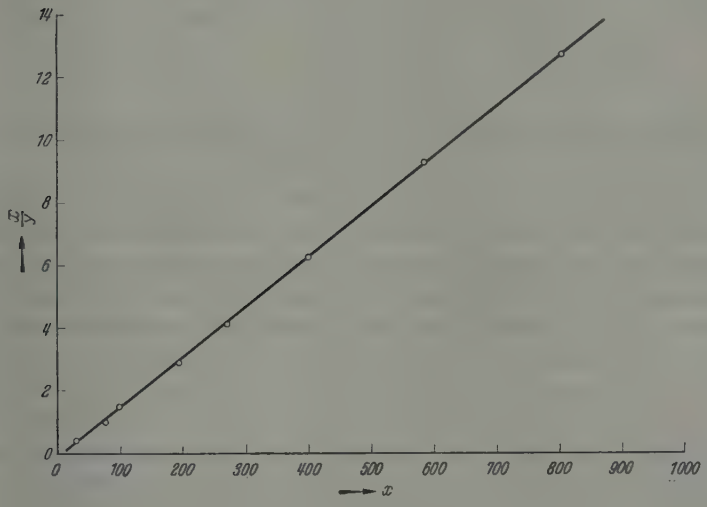


Fig. 2

Eq. (1) represents a family of hyperbolic curves for various values of the parameters a and b. These curves are asymptotic to the line $x = -a/b$ and $y = 1/b$. This means that $1/b$ is the measure of minimum overall efficiency which we can obtain at any given frequency.

It is seen from Eq. (1) that for liquids of low absorption coefficient, the total efficiency is high. As the sound absorption coefficient of the medium increases, the total conversion of electrical energy to heat energy decreases till it attains a minimum efficiency given by $1/b$. After this stage the efficiency remains constant for any further increase of absorption coefficient. The absorption coefficient at which this minimum in efficiency is attained is about 100×10^{-17}.

It is seen from Table 2 that as the frequency decreases the value of the parameter "a" increases: also the value of "b" decreases as the frequency decreases. We observe that the value of "b" at 4·916 Mc/s is 0·0147 whereas at 2·84 Mc/s the value of "b" is 0·0158. The departure of the value of "b" at 4·916 Mc/s from that at 2·8 is within the limits of experimental error. Hence one may expect the maximum efficiency at low frequencies. The values of absorption coefficient for which total efficiency is 100% have been calculated using the above relation and are as follows:

Table 3

Frequency Mc/s	Absorption coefficient 10^{17} for $y = 100$
2·84 (Fundamental)	18
4·9 (Fundamental)	23
8·7 (Fundamental)	30
8·52 (3rd harmonic of 2·84) . .	15
14·7 (3rd harmonic of 4·9) . . .	13

Further experiments are in progress to verify the above predictions.

3. Conclusion

Curves for the overall efficiency of a quartz transducer oscillating in liquids can be explained in terms two parameters "a" and "b". There exists a relation between these parameters and the frequency of oscillation of the crystal. One may expect higher overall efficiency in liquids of low absorption coefficient and at low frequencies.

References

[1] Dognan, P., and E., and H. Biancani: Ultrasons et Biologie. Paris: Ganthicro Villas 1937. — [2] Parthasarathy, S., S. S. Chari and D. Srinivasan: Ann. der Phys. **12**, 8 (1953). — [3] Parthasarathy, S., S. S. Chari u. D. Srinivasan: Z. Physik **135**, 395 (1953). — [4] Parthasarathy, S., u. V. Narasimhan: Z. Physik **143**, 350 (1955). — [5] Parthasarathy, S., u. V. Narasimhan: Z. Physik **143**, 623 (1956). — [6] Parthasarathy, S., u. V. Narasimhan: Z. Physik **145**, 373 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 577—581 (1957)

National Physical Laboratory of India, New Delhi 12

Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. II

By

S. Parthasarathy and P.P. Mahendroo

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 9. November 1956)

On the basis of the investigation carried out in this Laboratory, a relationship has been worked out between the absorption coefficient of a liquid and the overall efficiency of a quartz transducer vibrating in that medium in Part I of the paper. In this paper a similar relationship is established between the absorption coefficient of the liquid and the net ultrasonic efficiency of the crystal.

1. Introduction

It has been shown in an earlier paper [*1*] that when a quartz transducer oscillates in various organic liquids converting electrical energy into ultrasonic energy, the total efficiency of conversion is a function of the absorption coefficient of the liquid in which the crystal is immersed. In this paper a relation between ultrasonic efficiency of a quartz transducer and the absorption coefficient of the liquid in which it oscillates has been worked out. Ultrasonic efficiency is defined as the ratio of ultrasonic energy radiated into the medium to the electrical input fed into the crystal. It has also been shown in this Laboratory [*2*] that when a quartz crystal oscillates in an organic liquid, there is a definite relation between the sound energy I and the heat generated H given by $I = JH$ where J is the constant of equivalence which has the same value as the Joule's constant of mechanical equivalent of heat. Thus the that produced in the liquid is proportional to the input electrical energy. However, the heat so produced is made up of two parts, one due to heat produced by the absorption of ultrasonic waves in the liquid and the other due to dielectric heating of the quartz crystal. The net heat due to ultrasonic energy is therefore obtained by measuring the total heat generated and subtracting from it the heat due to dielectric heating determined by a separate experiment.

2. Discussion

The ultrasonic efficiency at five different frequencies in different liquids as measured in this Laboratory [*3*], [*4*], [*5*] is shown in Table 1. The observed absorption coefficient α/ν^2 is also shown in column (2) of

Table 1

Liquid	Absorption coefficient $\times 10^{17}$	Ultrasonic efficinecey% at frequency of				
		2·84 Mc.*	4·916 Mc.*	8·70 Mc.*	8·52 Mc. **	14·7 Mc. **
1	2	3	4	5	6	7
1. Carbon disulphide . . .	7700	—	63·5	39·5	—	7·5
2. Chloroform	400 B	59·0	69·0	29·9	—	3·9
3. Carbon tetrachloride . .	586	60·1	66·7	32·8	25·6	8·2
4. Benzene	808	60·3	65·8	23·4	26·4	4·6
5. Acetone	37	—	64·9	31·8	—	5·8
6. Toluene	123	—	60·4	—	—	—
7. Xylene-m	89	—	69·1	32·8	—	4·7
8. Methyl ethyl ketone. . .	33	34·6	66·2	15·7	11·4	6·8
9. Methyl alcohol	30	—	71·9	—	—	—
10. Ethyl alcohol	54	—	58·3	—	—	—
11. Propyl alcohol-n	75 PG	—	59·1	21·3	13·8	4·2
12. Butyl alcohol-n	194	57·4	59·3	28·4	—	5·2
13. Ethylene glycol.	269	52·6	36·1	—	18·8	8·9
14. Cyclohexanone	60	—	71.0	18·3	—	4·3
15. Ethyl butyrate	280	—	67·5	—	—	—
16. Chlorobenzene	99	51·1	65·0	31·1	20·0	5·5
17. Hexane	77 PG	65·8	67·8	35·3	—	6·1

* Fundamental; ** 3rd Harmonic.

Ref B: BIQUARD, P. PG: PELLAM and GALT.

this Table. The ultrasonic efficiencies are plotted against the experimental ultrasonic absorption coefficient at the frequencies of 2·8, 4·916, 8·7, 8·52 (3rd harmonic) and 14·7 (3rd harmonic) Mc/s resulting in a

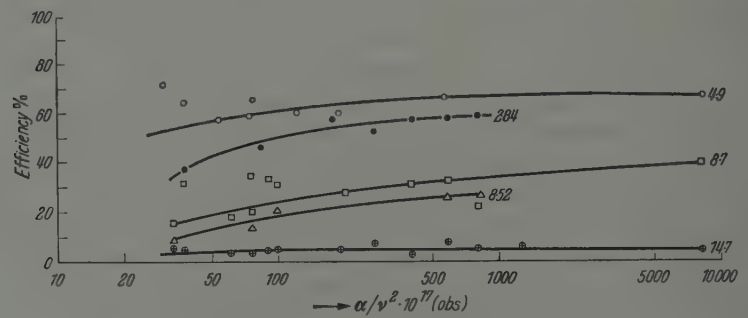


Fig. 1. Ultrasonic efficiency of a quartz transducer

series of striking curves as shown in the graph. The frequency is marked against each curve.

If x denotes the experimental absorption coefficient $\times 10^{17}$ ($\alpha/\nu^2 \times 10^{17}$) and y the percentage ultrasonic efficiency, the plot of x and x/y is found to be a straight line for each of the absorption efficiency curves shown

in the graph. Hence the curves are of the form

$$y = \frac{x}{a + bx} \tag{1}$$

where "a" and "b" are constants.

The constants "a" and "b" were calculated for each curve by the method least squares and are shown in Table 2.

Table 2

Frequency (Mc/s)	a	b
1. 2·84 (Fundamental)	0·365	0·0163
2. 4·916 (Fundamental)	0·164	0·0151
3. 8·7 (Fundamental)	1·730	0·0280
4. 8·52 (3rd harmonic of 2·84) . . .	2·260	0·0355
5. 14·7 (3rd harmonic of 4·9) . . .	0·364	0·1430

Eq. (1) represents a family of hyperbolic curves for various values of the parameters "a" and "b" passing through the origin. The curves are asymptotic to the lines $x = -a/b$ and $y = 1/b$. This means that for every given frequency $1/b$ is the measure of maximum ultrasonic efficiency.

It is seen from the Table 3 that as in the case of overall efficiency here also the value of "b" decreases as the frequency decreases. Hence one may expect that at low frequencies the value of "b" may be small. Consequently the ultrasonic efficiency may be maximum at low frequencies.

With the increase in the value of the parameter a, the ultrasonic efficiency at low absorption coefficient decreases but the maximum efficiency remains the same. As the value of b increases, the efficiency decreases and the curves tend to become straight lines for large value of x. The ultrasonic efficiencies have been calculated for two arbitrary values each of a and b using the relation (1) at 4·9 Mc/s and shown in Table 3. This effect of variation of a and b on ultrasonic efficiency is shown in figures 2 and 3 respectively:

Table 3

$\alpha/\nu^2 \times 10^{17}$	Ultrasonic efficiency % when			
	$a = 0·328$	$a = 0·492$	$b = 0·0362$	$b = 0·0604$
30 . .	50	32	28	15
60 . .	55	43	30	16
100 . .	59	50	31	16
200 . .	62	57	32	16
500 . .	65	63	33	17
1000 . .	65	64	33	17

It is seen from Eq. (1) that for liquids of low absorption coefficient, the ultrasonic efficiency is low. As the sound absorption increases, the

ultrasonic conversion of electrical energy to heat energy also increases till it attains a maximum value given by $1/b$. Then it remains constant for further increase of sound absorption.

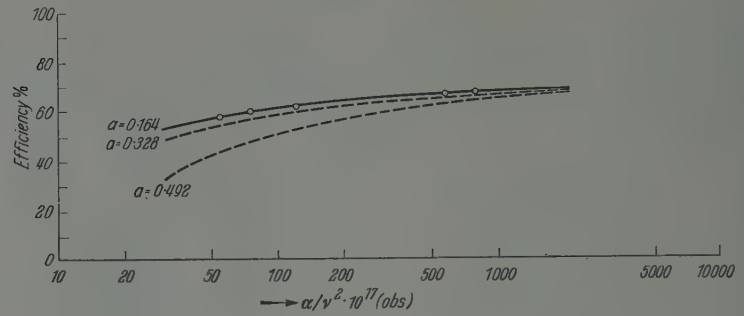


Fig. 2. Variation ultrasonic efficiency with the change in a at 4·9 Mc/s

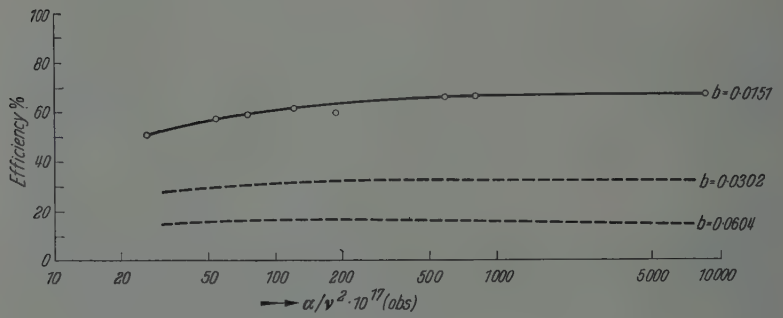


Fig. 3. Variation in ultrasonic efficiency with the change in b at 4·9 Mc/s

Relation between Intensity and Absorption Coefficient:

The Eq. (1) reduces to

$$y = \frac{x}{a} \tag{2}$$

of $b\,x$ is very small compared to a i.e. b is small and x is small.

Also from the definition of efficiency

$$y \propto I_0 \tag{3}$$

provided input power is constant.

From (2) and (3) we get

$$\left.\begin{aligned} I_0 &\propto x \\ \text{or } I_0/(\alpha/\nu^2) &= \text{constant} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

subject to the condition that

(i) a is large
(ii) b is small,
(iii) x is small, and
(iv) input power is constant.

It has been shown in this Laboratory [6] that the ratio $I_0/(\alpha/\nu^2)$ remains constant, at low frequencies for constant exciting voltage on the quartz. Now we have shown above that b is small at low frequencies. Therefore if the relation (4) is true the value x should be small at low frequencies. Hence at low frequencies the absorption coefficient of ultrasonic waves in liquids may have classical values.

The intensity at the source I_0 is proportional to the absorption coefficient α/ν^2 at low frequencies [6]. Therefore at low frequencies the efficiency-absorption curves should be linear. Also from the nature of efficiency-absorption curves, one finds that the curves become steeper and steeper at the frequency decreases. At low frequencies, this steeper portion of the curve which will lie in a region of small values of x will be linear. Hence from the nature of the efficiency absorption curves and the fact that $I_0/(\alpha/\nu^2)$ is constant at low frequencies, one may infer that at low frequencies the values of ultrasonic absorption coefficient may be small i.e. classical.

Further, as examples of liquids, including highly anomalous ones, which show classical absorption values, we may refer to our earlier note [7] where it was observed that $H/(\alpha/\nu^2)$ was a constant at 420 Kc., where H is the heat produced by absorption of sound. This is the same as the relation $I_0/(\alpha/\nu^2) =$ constant for the reason that $I = JH$.

3. Conclusion

One may conclude that for the same input a higher amount of ultrasonic energy is radiated in liquids of high absorption coefficient. Also there is a relationship between the parameters a and b and the frequency of oscillation of the quartz as in the case of curves of overall efficiencies [1]. The maximum ultrasonic efficiency may be expected in liquids of high ultrasonic absorption and at low frequencies.

The relationship derived above suggests that the classical values of α/ν^2 may be true values of the absorption coefficient at low frequencies.

References

[1] Parthasarathy, S., u. P.P. Mahendroo: Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient, Part I. Z. Physik (under publication). — [2] Parthasarathy, S., S.S. Chari u. D. Srinivasan: Ann. der Phys. **12**, 8 (1953). — [3] Parthasarathy, S., u. V. Narasimhan: Z. Physik **143**, 300 (1955). — [4] Parthasarathy, S., u. V. Narasimhan: Z. Physik **143**, 623 (1956). — [5] Parthasarathy, S., u. V. Narasimhan: Z. Physik **145**, 373 (1956). — [6] Parthasarathy, S., S.S. Chari and D. Srinivasan: J. Chem. Phys. **21**, 185 (1953). — [7] Parthasarathy, S., D. Srinivasan and S.S. Chari: Nature, Lond. **166**, 828 (1950). — Z. Physik **135**, 395 (1953).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 582—592 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften von Phosphoren durch H_2^+-Ionen

Von

W. Martin

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. November 1956)

Es wird die Einwirkung von H_2^+-Ionen (max. Energie 45 keV) auf verschiedene physikalische Eigenschaften von anorganischen Phosphoren untersucht: Lumineszenz, Haftstellenverteilung, Abklingzeiten, Emissionsspektren u. a. Aus deren Veränderungen werden Rückschlüsse auf den Schädigungsmechanismus gezogen. Die Veränderungen sind durch Elektronen zum Teil regenerierbar.

1. Einleitung

Die Einwirkung energiereicher Korpuskularstrahlen auf die Lumineszenzeigenschaften anorganischer Phosphore ist bereits von mehreren Autoren untersucht worden. Messungen z. B. über den Rückgang der Lumineszenz und die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von CdS durch α-Teilchen liegen vor von Broser und Mitarbeitern [*1*], [*2*]. Hanle und Rau [*3*] bestimmten die Lichtausbeuten und Schädigungskonstanten von ZnS—Ag, $MgWO_4$ und Zn_2SiO_4—Mn bei Ionenanregung, Gilfrich [*4*] dehnte die Untersuchungen auf organische Leuchtstoffe aus und auch von Rottgardt [*5*] und Berthold [*6*] sind Messungen über Lumineszenz- und Abklingzeitänderungen hauptsächlich durch Elektronenbeschuß bekannt. Die Einwirkung von Neutronen auf ZnS—Cu wurde eingehend von A. W. Smith und I. Turkewich [*7*] behandelt. In all diesen Untersuchungen wurde als Arbeitshypothese die Vorstellung verwandt, daß die Einwirkung geladener schwerer Teilchen im Kristallgitter tiefe Haftstellen für Elektronen erzeugt, über die dann strahlungslose Übergänge in das Valenzband möglich sein sollen. In der vorliegenden Arbeit wird vor allem durch die Messungen der Glow-Kurven und Abklingzeitänderungen gezeigt, daß darüber hinaus auch Elektronen-speichernde Haftstellen durch Ionenbeschuß gebildet werden. Durch nachträgliche Elektronenbestrahlung geschädigter Phosphore lassen sich die beobachteten Veränderungen weitgehend rückgängig machen. Außerdem wird gezeigt, daß die Stabilität gegen Ionenbeschuß innerhalb der Klasse der Kristallphosphore abhängig ist von ihrem Leuchtmechanismus.

2. Experimentelles

Ionenquelle. Zur Erzeugung der H_2^+-Ionen diente eine Elektronenstoß-Ionenquelle nach KAMKE [8], die mit maximal 45 kV Beschleunigungsspannung betrieben werden konnte. Die Leuchtstoffe wurden durch Sedimentieren in Methylalkohol auf einen heizbaren Träger aufgebracht. Die Registrierung des Lumineszenzlichtes erfolgte über einen PSEV Typ RCA 931 A.

GLOW-*Kurven-Apparatur.* Zur Aufnahme der GLOW-Kurven von Phosphoren wurden diese auf $-170°$ C abgekühlt, 30 sec mit einer Quecksilberlampe HQS 500 angeregt und dann mit einem konstanten Temperaturgradienten $\beta = 0{,}7°$ pro sec aufgeheizt.

Spektrenaufnahme. Die Aufnahme von Emissionsspektren der untersuchten Leuchtstoffe erfolgte mit Hilfe des Zeiss-Spektralphotometers PMQ II.

Abklingzeiten. Die Messung der Abklingzeiten wurde nach UV-Blitzanregung (Dauer 10^{-6} sec) oszillographisch mit einer von SCHÄFER [9] entwickelten Apparatur vorgenommen.

3. Meßergebnisse

a) Stabilität der Phosphore. Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Phosphore wurden auf ihre Stabilität gegen H_2^+-Ionenbeschuß untersucht. Als Maß für die Stabilität wurde hierbei die Halbwertszahl N_H gewählt, das ist die Zahl von H_2^+-Ionen pro cm², nach deren Auftreffen die Anfangshelligkeit des Phosphors auf die Hälfte abgesunken ist. Gemessen wurden alle Proben relativ zu ZnS—Ag bei einer Ionenenergie $E = 25$ keV.

Tabelle 1. *Halbwertszahlen der Lumineszenzschädigung*

Gruppe	Phosphor	Halbwertszahl $N_H \cdot 10^{11}$ cm^{-2}
I	$MgWO_4$	340
	$UO_2(NO_3)_2$	210
	$CaWO_4$	2000
II	ZnF_2—Mn	1000
	$MgGeO_4$—Mn	256
	Zn_2SiO_4—Mn	510
	ZnS—Mn	160
III	ZnS—Cu	30
	ZnSCdS—Ag	23
	ZnS—Ag	20

Der Tabelle 1 liegt die Einteilung der anorganischen Kristallphosphore hinsichtlich ihres Leuchtmechanismus zugrunde. Man kann hierbei drei Gruppen unterscheiden:

1. Die Reinstoffphosphore, bei ihnen sind die Gitterbausteine selbst lumineszenzfähig.

2. Die fremdaktivierten Phosphore mit optischen Übergängen innerhalb der durch den Einbau geschaffenen lumineszenzfähigen Zentren.

3. Die fremd- oder eigenaktivierten Phosphore mit Rekombinationsleuchten, d.h. Rekombination von Elektronen des Leitungsbandes mit ionisierten Aktivatortermen.

Diese Einteilung läßt erkennen, daß die dritte Gruppe gegen Ionenbeschuß am empfindlichsten ist. Bei diesen Phosphoren findet ein Energietransport der absorbierten Energie zum Emissionszentrum hin statt, während bei den Vertretern der beiden ersten Gruppen Absorption und Emission der Energie räumlich nicht getrennt sind. Es ist einleuchtend, daß ein Leuchtmechanismus, dem ein Energietransport über viele Atomabstände zugrunde liegt, gegen Gitterstörungen, die ja den Energietransport beeinflussen, sehr empfindlich ist.

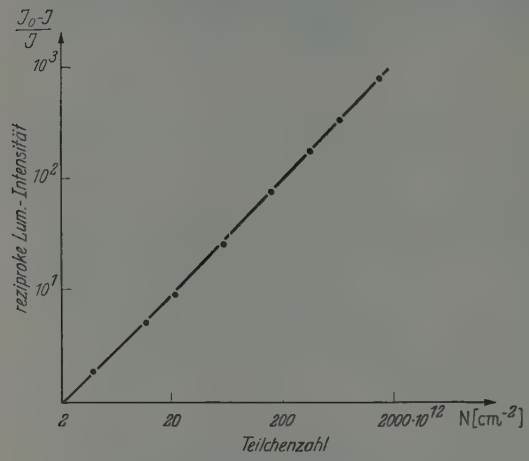


Fig. 1. Lumineszenzrückgang von ZnS—Ag bei H_2^+-Ionenbeschuß. [Dargestellt nach Gl. (1)]

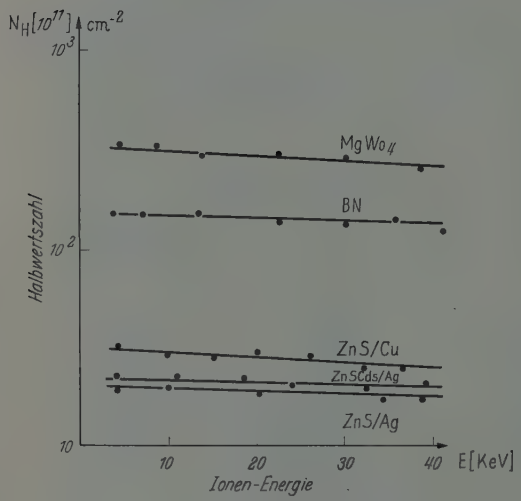


Fig. 2. Halbwertszahlen als Funktionen der Ionenenergie

b) Verlauf der Schädigungsfunktionen. Es ist nur bei einigen wenigen Phosphoren gelungen, den Rückgang der Lumineszenzintensität J während des Ionenbeschusses quantitativ zu formulieren. Die Schädigung der Zinksulfide z. B. folgt, wie schon öfters gezeigt [3], [4], dem Gesetz

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1 + cN} \qquad (1)$$

(c = Zerstörungskonstante, N = Teilchenzahl/cm^2, J = Anfangshelligkeit).

Die Gültigkeit von Gl. (1) wurde bis zu Teilchenzahlen von $N = 2 \cdot 10^{15}$ H_2^+-Ionen cm^{-2} an ZnS—Ag bestätigt (Fig. 1). Die von GILFRICH [4] gefundene Unabhängigkeit der Halbwertszahlen von der Ag-Konzentration im ZnS—Ag konnte im Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-5} g Ag pro g ZnS—Ag verifiziert werden. Nach der Theorie ist für

stark aktivierte Phosphore dagegen eine größere Stabilität gegen Ionenbeschuß zu erwarten.

c) Energieabhängigkeit der Schädigung. In Fig. 2 sind die Halbwertszahlen verschiedener Phosphore in Abhängigkeit von der Ionenenergie aufgetragen. Bei allen untersuchten Proben verläuft die Schädigung bei 45 keV nur unwesentlich schneller als bei niedrigen Energien. In erster Näherung sind die Halbwertszahlen in dem untersuchten Energiebereich (4 bis 45 keV) unabhängig von der Energie der Ionen.

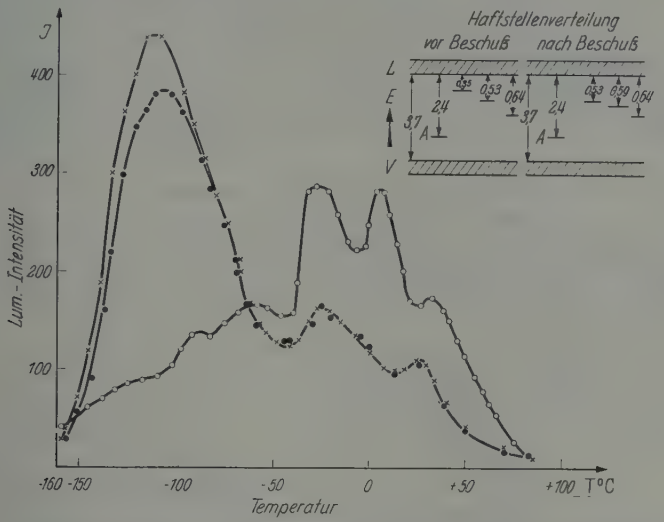


Fig. 3. Glow-Kurve von ZnS—Cu. × Vor der Bestrahlung; ○ nach der Bestrahlung; ● nach der Regeneration

d) Glow-Kurven. Zur Ermittlung der Lage des Haftstellenspektrums ist die Aufnahme von Glow-Kurven sehr geeignet. Falls die Einwirkung geladener schwerer Teilchen die Bildung von Haftstellen zur Folge hat, muß sich dieser Effekt in einer Veränderung der Glow-Kurven bemerkbar machen.

In den Fig. 3, 4 und 5 sind die Glow-Kurven von ZnS—Cu, ZnS—Ag und ZnS—Mn nach vorausgegangener UV-Licht-Anregung aufgetragen und zwar: für ungeschädigte Proben, für bestrahlte Phosphore ($N = 10^{14}$ H_2^+-Ionen pro cm²) und schließlich nach Regenerierung durch Elektronenbestrahlung (40 keV, $N_e = 2 \cdot 10^{15}$ Elektronen/cm²). Die Kurven für regenerierte Phosphore stimmen wieder recht gut mit denen der ungeschädigten Proben überein.

Die Darstellungen lassen erkennen, daß sich der Schwerpunkt der Haftstellenverteilung durch den Ionenbeschuß nach höheren Temperaturen hin verschoben hat. Bei ZnS—Cu wird das Auftreten neuer energetisch tiefer liegender Haftstellenniveaus beobachtet, bei ZnS—Ag

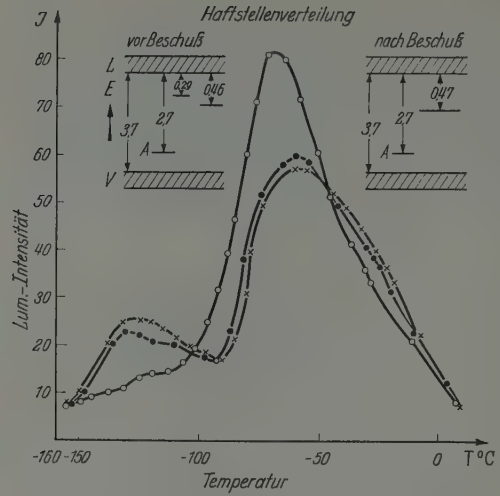


Fig. 4. GLOW-Kurve von ZnS—Ag. × Vor der Bestrahlung; o nach der Bestrahlung; ● nach der Regeneration

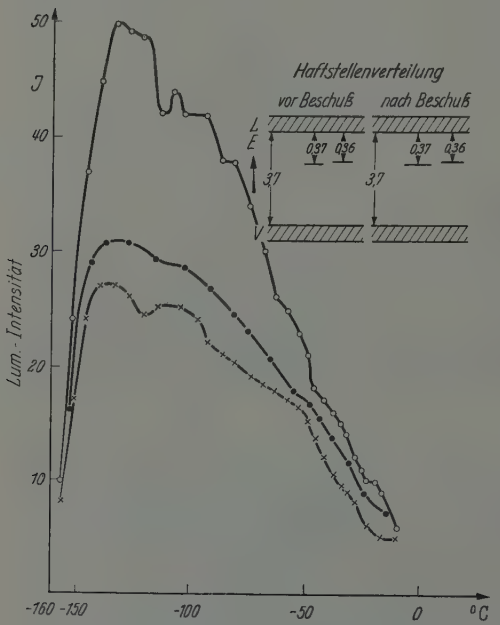


Fig. 5. GLOW-Kurve von ZnS—Mn. × Vor der Bestrahlung; o nach der Bestrahlung; ● nach der Regeneration

wird im wesentlichen das vorhandene Maximum bei —65°C verstärkt. Am deutlichsten ist die Zunahme der GLOW-Intensität bei ZnS—Mn sichtbar, sie betrug im Maximum fast 100%. Die GLOW-Kurve für die regenerierte Probe liegt dagegen noch beträchtlich unter der Kurve des ungeschädigten Phosphors. Die in den Figuren eingetragenen Haftstellentiefen sind nach der von RANDALL und WILKINS [1] angegebenen Formel

$$\Delta E = k T_M \ln\left(\frac{S K T_M}{\Delta E \beta}\right) \qquad (2)$$

bzw. nach der Näherungsformel

$$\Delta E = 20\, k T_M \qquad (2a)$$

berechnet.

In Tabelle 2 ist für die genannten Phosphore der Schädigungsgrad α der Lumineszenz vor und nach der Regeneration durch Elektronen eingetragen. α ist dabei das Verhältnis der Lumineszenzintensität (in Prozent) nach und vor Ionenbeschuß, gemessen bei UV-

Tabelle 2.
Schädigungsgrad α der Lumineszenz

Probe	Schädigungsgrad α [%]	
	vor Regeneration	nach Regeneration
ZnS—Ag	30	62
ZnS—Cu	46	71
ZnS—Mn	55	68

Anregung. Die Lumineszenzintensität der ungeschädigten Proben ist jeweils gleich 100 gesetzt. Die Anregung erfolgte mit der Hg-Linie 3600 Å. Die in den GLOW-Kurven beobachtete Regenerierung läßt

sich auch in Tabelle 2 verfolgen. Der Schädigungsgrad α erfährt nach Elektronenbestrahlung die geringste Änderung bei ZnS—Mn, während die Erholung bei ZnS—Ag und ZnS—Cu beträchtlich stärker ist. Eine 100%ige Ausheilung wurde jedoch in keinem Fall beobachtet.

e) Abklingzeiten. Neben der Methode der GLOW-Kurven-Aufnahmen ist vor allem die Messung der Abklingzeiten der Phosphore sehr geeignet, die Schädigung durch Ionen und anschließende Regenerierung zu verfolgen. Sehr maßgebend für die Dauer des Nachleuchtens eines Kristallphosphors mit Rekombinationsleuchten ist die energetische Lage und Konzentration der Haftstellenelektronen. Deren Rekombination mit ionisierten Aktivatortermen auf dem Wege über das Leitfähigkeitsband bestimmt nämlich die Abklingdauer des Phosphors. Eine Erhöhung der Dichte Elektronen-speichernder Haftstellen muß also die Abklingdauer vergrößern.

Tabelle 3. *Abklingzeiten*

Probe	Spontanes Nachleuchten [μsec]			Phosphoreszenz [msec]		
	unzerstört	zerstört	regeneriert	unzerstört	zerstört	regeneriert
ZnS—Mn . . .	260	450	255	27,5	46	32,5
ZnO	0,40	0,56	0,42	17,5	37,5	22,7
BN	1,5	2,4	1,6	20	24	21
ZnS—Ag . . .				150	215	140
ZnS—Cu . . .				430	950	600

Zahl der H_2^+-Ionen: $N_+ = 10^{13}\ \mathrm{cm}^{-2}$

Zahl der Regenerat. Elektr.: $N_- = 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-2}$

In Tabelle 3 sind die Halbwertszeiten einiger geschädigter und regenerierter Leuchtstoffe eingetragen. Dabei ist als Halbwertszeit die Zeit zu verstehen, nach der die Intensität des Phosphors auf die Hälfte abgeklungen ist. Die Abklingzeit ist bekanntlich bei Leuchtstoffen mit nicht exponentiellem Abklingen keine Konstante, sondern abhängig von der Intensität der Anregung. Die Phosphore wurden daher stets mit möglichst gleichbleibender Intensität des UV-Blitzes angeregt. Da die Blitzdauer ($\sim 10^{-6}$ sec) ungefähr mit der Abklingdauer des spontanen Nachleuchtens von ZnS—Ag und ZnS—Cu zusammenfiel und sie sich auch in der vorhandenen Apparatur nicht ändern ließ, waren die gefundenen Werte für die letztgenannten Leuchtstoffe zu ungenau. Auf ihre Wiedergabe wurde daher verzichtet, der Gang ist jedoch der gleiche wie bei den übrigen. Der Einteilung des Abklingvorgangs eines Leuchtstoffs in spontanes Nachleuchten und Phosphoreszenz liegt im allgemeinen die Vorstellung zugrunde, daß es sich im ersten Falle um die unmittelbare Rekombination (nach Abschalten der Erregung) von Leitungselektronen mit Aktivatortermen handelt, im zweiten Fall dagegen um

die Entleerung von Haftstellen über das Leitungsband. Für die Kristallphosphore mit Rekombinationsleuchten läßt sich diese Art der Einteilung noch am ehesten rechtfertigen. Sie wurde in unserer Tabelle jedoch auch für die übrigen Leuchtstoffe beibehalten, wobei es offen bleibt, ob es sich in diesen Fällen tatsächlich um eine echte Phosphoreszenz (Entleerung von Haftstellen) handelt.

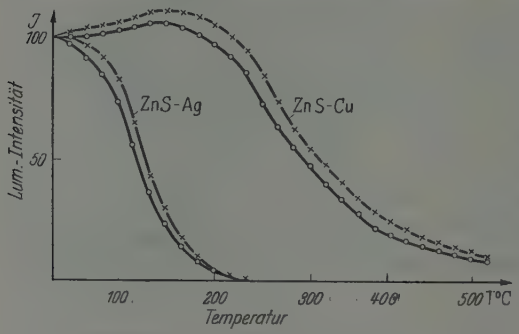


Fig. 6. Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Temperatur. × Vor der Bestrahlung; o nach der Bestrahlung

Die Meßergebnisse zeigen, daß bei allen untersuchten Proben die Abklingzeiten der durch H_2^+-Ionen geschädigten Phosphore wesentlich vergrößert werden. Nachträgliche Bestrahlung mit Elektronen bewirkt eine weitgehende Regenerierung, in einigen Fällen wird sogar der alte Wert der Halbwertszeit gemessen.

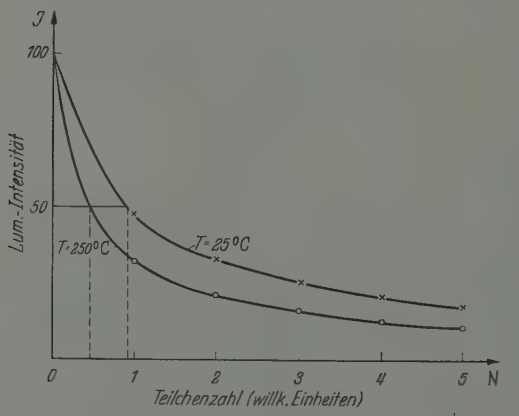


Fig. 7. Verlauf der Schädigung an ZnS—Ag bei zwei verschiedenen Temperaturen

Interessant ist, daß z. B. bei ZnS—Ag GLOW-Kurven und Abklingzeiten nach Regenerierung durch Elektronen nahezu ihre alten Werte erreichen, daß aber die Schädigung der Lumineszenz nicht mehr völlig ausgeheilt werden konnte.

Die beobachtete Abklingzeitverlängerung steht in Übereinstimmung mit Messungen von BERTHOLD [11], der sie an geschädigtem ZnS—Ag ebenfalls gefunden hat. Dagegen haben SMITH und TURKEVICH [7] an Neutronenbestrahltem ZnS—Cu eine Verkürzung der Nachleuchtdauer beobachtet.

f) Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz. Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Temperatur wurde an geschädigten und nichtgeschädigten ZnS—Ag- und ZnS—Cu-Phosphoren gemessen. Die Bestrahlungsdosis betrug 10^{13} H_2^+-Ionen pro cm^2. In beiden Fällen, am stärksten bei ZnS—Cu, fällt die Intensität nach Beschuß mit Ionen schon bei niedrigerer Temperatur ab (Fig. 6). Den gleichen Effekt be-

obachteten auch SMITH und TURKEVICH [7] an Neutronen-bestrahltem ZnS—Cu.

g) Temperaturabhängigkeit des Schädigungsverlaufs an ZnS—Ag. Um festzustellen, ob die Lumineszenz-Schädigung von ZnS—Ag durch H_2^+-Ionen bei höheren Temperaturen rascher oder langsamer verläuft als bei Zimmertemperatur, wurden die Halbwertszahlen N_H bei 20° C und bei 250° C ermittelt. Dabei ergab sich, daß der Wert für N_H bei 250° C nur etwa halb so groß ist, wie der bei Zimmertemperatur. Die Schädigung verläuft also rascher. In Fig. 7 sind die beiden Schädigungsfunktionen dargestellt. Man kann das Ergebnis durch die Annahme deuten, daß bei höheren Temperaturen die zur Erzeugung einer Fehlstelle notwendige Verlagerungsenergie von 25 eV (nach SEITZ [12]) geringer wird (s. unten).

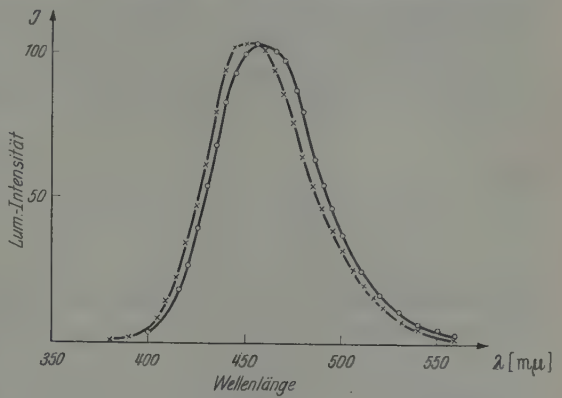


Fig. 8. Emissionsspektrum von ZnS—Ag. × Vor der Bestrahlung; o nach der Bestrahlung

h) Änderung des Emissionsspektrums. Der Einfluß von Veränderungen der Gitterstruktur auf das Emissionsspektrum der Phosphore ist schon wiederholt untersucht worden. Dabei wurden Verschiebungen teils nach der langwelligen, teils nach der kurzwelligen Seite hin beobachtet. Die Bestrahlung von ZnS—Ag und ZnS—Cu mit H_2^+-Ionen hat in beiden Fällen eine leichte Verschiebung des Spektrums nach der langwelligen Seite hin zur Folge. Fig. 8 zeigt das Spektrum von ZnS—Ag vor und nach Beschuß. An Neutronenbestrahltem ZnS—Cu [7] hat man eine leichte Verschiebung nach der entgegengesetzten Seite gefunden.

4. Theorie

Ein geladenes schweres Teilchen verliert beim Eindringen in einen Festkörper nach SEITZ [12] seine Energie auf zweierlei Weise:

1. Durch unelastische Stöße, d.h. durch Anregung und Ionisierung von Gitterbausteinen und

2. durch elastische Stöße. Dieser Energieverlust ist jedoch nur nennenswert, wenn die Energie des Teilchens unter einen gewissen Grenzwert gesunken ist, unterhalb dem unelastische Stöße sehr selten sind, also gegen Ende seiner Bahn.

Diese Grenzenergie ist abhängig sowohl von der Ladung und Masse des eindringenden Teilchens als auch von der der Gitterbausteine. Sie liegt z.B. für H_2^+-Ioneneinwirkung auf ZnS bei etwa $5 \cdot 10^4$ eV. Oberhalb dieser Energie überwiegt der Verlust durch unelastische Stöße, unterhalb der durch elastische Stöße. Letztere bewirken auch die bleibenden strukturellen Veränderung der Gitterstruktur (FRENKEL-Defekte). Die zu den vorliegenden Untersuchungen verwendeten H_2^+-Ionen gehören dem Energiebereich $4\,\text{keV} < E < 50\,\text{keV}$ an. Ihre Wirkung auf das Gitter des ZnS besteht in der Bildung von FRENKELschen Fehlstellen, das sind Zwischengitteratom-Leerstellenpaare. Nach SEITZ ist für die Erzeugung einer solchen Fehlstelle eine Verlagerungsenergie von 25 eV notwendig Die Berechnung der pro H_2^+-Ion im ZnS erzeugten Fehlstellen N_d nach. SEITZ und KOEHLER [*13*] liefert folgende Werte:

$$\begin{aligned} &\text{für } E = 4 \cdot 10^3\,\text{eV} \qquad N_d = 19 \\ &\text{für } E = 2 \cdot 10^4\,\text{eV} \qquad N_d = 23 \\ &\text{für } E = 4 \cdot 10^4\,\text{eV} \qquad N_d = 27. \end{aligned}$$

(Vergleichsweise beträgt die Zahl der FRENKEL-Defekte, die ein 20 MeV-Proton im Germanium erzeugt, $N_d = 87$.) Mit den oben errechneten Werten läßt sich die Dichte ϱ der Fehlstellen N_d bestimmen, die 10^{14} H_2^+-Ionen in ZnS hervorrufen, wenn man als Eindringtiefen die von YOUNG [*14*] gemessenen Werte annimmt. Man erhält damit folgende Fehlstellendichten ϱ bei drei verschiedenen Ionenenergien:

$$\begin{aligned} &E = 4 \cdot 10^3\,\text{eV} \qquad \varrho = 9{,}7 \cdot 10^{19}\,\text{cm}^{-3} \\ &E = 2 \cdot 10^4\,\text{eV} \qquad \varrho = 2{,}3 \cdot 10^{19}\,\text{cm}^{-3} \\ &E = 2 \cdot 10^4\,\text{eV} \qquad \varrho = 1{,}3 \cdot 10^{19}\,\text{cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Die tiefer eindringenden energiereichen Ionen erzeugen demnach eine geringere Fehlstellendichte als langsame Ionen unter der Voraussetzung, daß sich die FRENKEL-Defekte gleichmäßig in dem geschädigten Volumen verteilen. Die Zahl der pro Ion gebildeten Fehlstellen steigt nach SEITZ [*13*] ungefähr logarithmisch mit der Energie des Ions, dessen Eindringtiefe nach YOUNG [*14*] jedoch linear (gemessen bis etwa 30 keV). Die Schädigung eines Phosphors, d.h. der Rückgang seiner Lumineszenzintensität, müßte also bei Beschuß mit schnellen Ionen langsamer erfolgen. Nun zeigt aber Fig. 2 die Unabhängigkeit der Halbwertszahlen von der Energie der Ionen, d.h. die lumineszenzmindernde Wirkung ist bei schnellen und langsamen Ionen gleich. Wenn man annimmt, daß die Dichte der FRENKELschen Fehlstellen am Ende der Bahn des einfallenden Teilchens stark zunimmt und dort auch nahezu konstant bleibt, könnte man die gefundenen Resultate (Fig. 2) erklären. Diese Schicht konstanter Fehlstellendichte wandert mit wachsender Ionenenergie

tiefer in den Kristall hinein. Es sei allerdings betont, daß es sich hierum einen Deutungsversuch und nicht um eine zwingende Schlußfolgerung aus den Experimenten handelt.

Die so erzeugten Fehlstellen wirken als Haftstellen für Elektronen. Ihr Einfluß auf die verschiedenen Eigenschaften der Kristallphosphore wie Lumineszenz und Abklingzeit kann mit Hilfe des Bändermodells und dem dazugehörigen Differentialgleichungssystem untersucht werden. Broser und Warminsky [*1*] haben als Beispiel die Einwirkung von α-Teilchen auf CdS durchgerechnet. Sie kommen dabei zu dem Schluß, daß die Abklingung beschossener Kristalle rascher erfolgen müßte. Die Rechnung steht im Widerspruch zu den vorliegenden Messungen, die eindeutig eine Vergrößerung der Abklingzeit zeigen. Die Annahme Elektronen-speichernder Haftstellen kann den beobachteten Effekt deuten.

Die gefundenen Regenerierungserscheinungen lassen sich zwanglos durch die Annahme erklären, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Zwischengitteratome und Leerstellen, also der Frenkel-Defekte, durch die Elektronenbestrahlung erhöht wird. Dadurch wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit eines Zwischengitteratoms mit einer Leerstelle größer, der normale, geordnete Gitterzustand wird wieder hergestellt. Die notwendigen Aktivierungsenergien liegen in der Größenordnung von 1 eV. Statt durch Elektronenbestrahlung kann man diese Energie auch thermisch zuführen.

Zusammenfassung

Durch H_2^+-Ionenbeschuß anorganischer Kristallphosphore und nachträgliche Regenerierung mit Elektronen wurden folgende Ergebnisse gefunden:

1. Die Stabilität der Phosphore gegen Beschuß mit Ionen hängt von der Art ihres Leuchtmechanismus ab. Phosphore mit Rekombinationsleuchten (ZnS) sind empfindlicher als die Phosphore mit optischen Übergängen innerhalb der Gitterbausteine oder innerhalb der Aktivatoren.

2. Durch Ionenbeschuß werden Elektronen-speichernde Haftstellen gebildet. Dies wird bewiesen:

a) Durch die Aufnahme von Glow-Kurven. Dabei tritt an beschossenen Proben stets eine Erhöhung der Lumineszenzintensität während des Aufheizens auf. Gleichzeitig verschiebt sich die Lage der Maxima nach höheren Temperaturen hin. Das heißt, der Schwerpunkt der Haftstellenverteilung verlagert sich nach größeren Haftenergien.

b) Durch Messung der Abklingzeiten. Es wurde stets eine Verlängerung der Abklingdauer geschädigter Phosphore gefunden.

3. An geschädigten Phosphoren erfolgt (bei UV-Anregung) der Abfall der Lumineszenzintensität als Funktion der Temperatur bereits bei niedrigeren Temperaturen als bei ungeschädigten Proben.

4. Bei gleicher Bestrahlungsdosis ist die Lumineszenzschädigung von ZnS—Ag bei $+250°$ C etwa doppelt so groß wie bei Zimmertempratur.

5. Die Halbwertszahlen sind im Bereich 4 keV E 45 keV unabhängig von der Energie der Ionen.

6. Durch Elektronenbestrahlung lassen sich die Strahlungsschäden weitgehend regenerieren. Die Abklingzeiten werden wieder kürzer, die GLOW-Kurven nähern sich wieder ihrer alten Form und die Lumineszenzfähigkeit nimmt wieder zu.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor HANLE, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stets förderndes Interesse, den Herren Dr. SCHMILLEN, Dr. SCHARMANN für wertvolle Diskussionen, Herrn Dipl.-Phys. SCHÄFER für seine Hilfe bei Messungen, den Buderusschen Eisenwerken, Wetzlar, für die Gewährung eines Assistentenstipendiums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Pfeiffer, Wetzlar, für die Überlassung von Apparaten.

Literatur

[*1*] BROSER, J., u. R. WARMINSKY: Z. Naturforsch. **60**, 85 (1951). — [*2*] BROSER, J., u. R. WARMINSKY: Ann. Phys. **6**, 365 (1955). — [*3*] HANLE, W., u. K.H. RAU: Z. Physik **133**, 297 (1952). — [*4*] GILFRICH, H.P.: Z. Physik **145**, 241 (1956). — [*5*] ROTTGARDT, J.: Z. angew. Phys. **6**, 160 (1954). — [*6*] BERTHOLD, W.: Naturwiss. **42**, 436 (1955). — [*7*] SMITH, A.W., and J. TURKEVICH: Phys. Rev. **94**, 857 (1954). — [*8*] KAMKE, D.: Z. Naturforsch. **7a**, 341 (1952). — [*9*] SCHÄFER, V.: Diplomarbeit Gießen 1956. — [*10*] RANDALL, I.I., and M.H.F. WILKINS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **184**, 366 (1945). — [*11*] BERTHOLD, W.: Naturwiss. **42**, 436 (1955). — [*12*] SEITZ, F.: Disc. Faraday Soc. **5**, 271 (1949). — [*13*] SEITZ, F., and I.S. KOEHLER: A/Conf. 8/P/749 USA (1955) Genf. — [*14*] YOUNG, J.R.: J. Appl. Phys. **26**, 1302 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 593—599 (1957)

Mitteilung aus dem Wissenschaftlich-Photographischen Laboratorium der Agfa-AG. für Photofabrikation, Leverkusen

Lichtabsorptionsmessungen an Halogensilberkristallen bei höheren Temperaturen*

Von

R. Matejec

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. Oktober 1956)

Der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption verschiebt sich bei den Silberhalogeniden mit zunehmender Temperatur reversibel und kontinuierlich, am Schmelzpunkt jedoch sprunghaft nach langen Wellen.

Oberhalb 400° C beginnt das geschmolzene Silberhalogenid allmählich, sich in Silber und Halogen zu zersetzen; kann das Halogen aus dem Kristall nicht entweichen, so reagiert dieses vor allem im Gebiet mittlerer Temperaturen (200 bis 300° C) mit dem Silber zurück.

Optisch im Kristallinneren erzeugte Silberkolloide waren gegenüber den thermisch erzeugten von viel unterschiedlicherer Größe und ließen sich durch Heizen des Kristalls auf Temperaturen um 300° C wieder leicht entfernen, sofern sie nicht durch innere Risse, Mosaikgrenzen usw. stabilisiert wurden.

A. Einleitung

Wenn man Silberhalogenide auf höhere Temperaturen erhitzt, so beobachtet man, daß sie sich reversibel verfärben. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob sich bei dieser thermischen Verfärbung eine neue Absorptionsbande ausbildet oder aber ob sich lediglich der langwellige Ausläufer der Eigenabsorption sehr weit nach längeren Wellen hin verschiebt.

Eine solche Untersuchung ist auch aus folgendem Grund von Bedeutung: Modellversuche über den photographischen Elementarprozeß und über den Mechanismus der chemischen Sensibilisierung werden seit wenigen Jahren häufig an Halogensilber-Einkristallen durchgeführt, welche entweder nach der Methode von Kyropoulos [*1*] aus der Schmelze gezogen oder aber nach Hedges und Mitchell [*2*] zwischen Glas- oder Quarzplättchen gezüchtet worden sind. Da sich nun die

* Erst nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit wurden aus dem Forschungslaboratorium der Kodak noch einige Werte für die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption von AgCl und von AgBr zwischen +20 und +350° C veröffentlicht ([*11*], [*12*]). Die dort angeführten Zahlenwerte stimmen mit denen der vorliegenden Arbeit hinreichend überein.

Eigenschaften der Silberhalogenide durch das Erhitzen, Schmelzen und Wiederkristallisieren gegenüber den Eigenschaften der durch Fällung hergestellten Mikrokristalle in photographischen Emulsionen zumindest in ihrem Fehlordnungsgrad verändern, war es auch von Interesse, das Verhalten der Silberhalogenide im Hinblick auf irreversible Veränderungen zu untersuchen. In der Literatur sind bisher Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption von Silberhalogeniden nur sehr spärlich vorhanden. Fesefeldt [3] bestimmte die Eigenabsorption von AgCl zwischen 180 und 400 mμ bei +20° und bei −186° C und Stasiw gab einige Werte für die Lichtabsorption von $PbBr_2$- und Ag_2S-haltigen AgBr-Kristallen bei 380° C an [4] (s. auch [5]).

B. Meßmethodik

Die Messung der Lichtabsorption geschah mit spektral zerlegtem, monochromatischem Licht, welches über ein Umlenkprisma von oben so durch einen senkrecht stehenden, 30 cm hohen Ringofen von 10 cm Innendurchmesser geleitet werden konnte, daß der Lichtstrahl einmal durch den Meßkristall, ein anderes Mal durch eine Quarzplatte unter gleichen Reflexionsbedingungen gestrahlt wurde. Oben und unten war der Ringofen durch je ein Quarzfenster verschlossen. Die Temperatur wurde in der unmittelbaren Umgebung des Meßkristalls mit mehreren Thermoelementen gemessen.

Der unten aus dem Ofen austretende Lichtstrahl wurde durch Spiegelprismen so auf eine Sperrschichtphotozelle gelenkt, welche auf ihre Proportionalität geprüft worden war, daß beim Durchstrahlen des Meßkristalls und beim Durchstrahlen der Quarzplatte jeweils die gleiche Fläche der Photozelle ausgeleuchtet wurde.

Der Meßkristall wurde aus der Schmelze nach der Methode von Hedges und Mitchell [2] zwischen zwei Quarzplatten gezüchtet, welche durch planparallel geschliffene Quarzstückchen einen definierten Abstand voneinander erhielten. Zusammen mit den Quarzplatten und den Abstands-Quarzstückchen wurde der Kristall durch zwei Edelstahlfedern — durch das Quarz isoliert — so in der Ofenmitte gehaltert, daß sich die Schichtdicke auch dann nicht änderte, wenn die Messungen oberhalb des Schmelzpunktes durchgeführt wurden.

C. Experimentelle Ergebnisse

1. Verschiebung der langwelligen Grenze der Lichtabsorption durch Temperaturvariation. Der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption von reinem Silberchlorid und von reinem Silberbromid ist in Fig. 1 und in Fig. 3 für verschiedene Temperaturen als Parameter eingezeichnet.

Verwendet man in den Diagrammen nicht konstante Temperaturen, sondern konstante Absorptionskonstanten (K) in cm^{-1} als Parameter (s. Fig. 2 und 4), so wird besonders die sprunghafte Verschiebung des langwelligen Ausläufers am Schmelzpunkt nach längeren Wellen hin verdeutlicht.

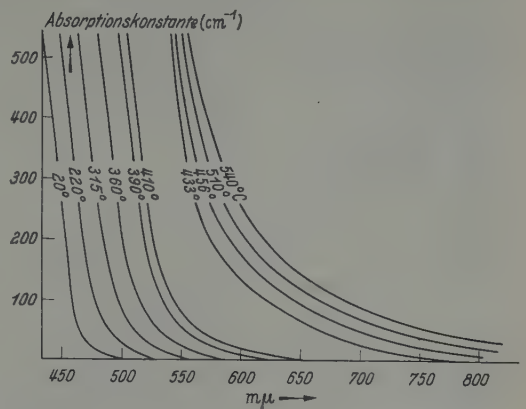


Fig. 1. Der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption von reinem AgBr bei verschiedenen Temperaturen. (Verschiedene Temperatur als Parameter)

Diese sprunghafte Verschiebung des langwelligen Ausläufers der Lichtabsorption ist beim Silberchlorid weniger ausgeprägt als beim Silberbromid. Vermutlich ist das Silberchloridgitter unterhalb des Schmelzpunktes wegen der höheren Schmelztemperatur bereits mehr deformiert als das Gitter des Silberbromids.

Bei langsamer Temperaturveränderung war die Verschiebung des langwelligen Ausläufers der Lichtabsorption streng reversibel. Wurden die Kristalle dagegen sehr rasch von hohen Temperaturen auf Zimmertemperatur abgeschreckt, so wurde der langwellige Ausläufer nicht sogleich auf den vor dem Aufheizen gemessenen Wert zurückverschoben. Dieser Wert wurde vielmehr erst nach mehrstündigem Dunkellagern bei Zimmertemperatur wieder erreicht.

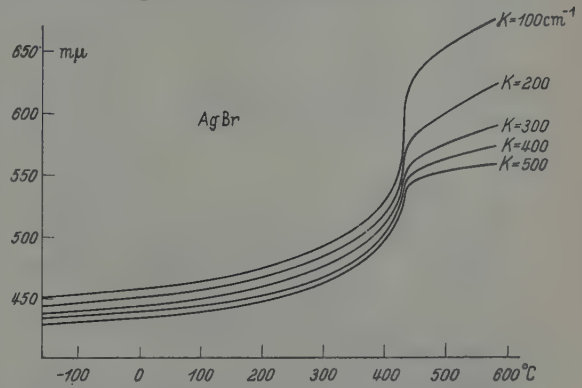


Fig. 2. Der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption von reinem AgBr bei verschiedenen Temperaturen. [Verschiedene Absorptionskonstanten (K) als Parameter]

Die sprunghafte Änderung der Lichtabsorption am Schmelzpunkt läßt es zu, in dünnen Halogensilberschichten das Fortschreiten der Kristallisierzone, d.h. der Phasengrenze fest/flüssig, während des Kristallisationsvorgangs zu verfolgen. Die flüssige Phase ist dabei dunkler gefärbt als die feste.

2. Silberkolloide bei höherer Temperatur im Silberhalogenid. Es verschob sich aber bei der Temperaturerhöhung nicht nur der langwellige

Ausläufer der Eigenabsorption der Silberhalogenide, sondern es wurde bei hohen Temperaturen durch die Lichtabsorptionsmessungen auch eine Bildung von Silberkolloiden festgestellt. Wurde nämlich reines Silberchlorid oder reines Silberbromid zwischen Quarzplättchen einige Stunden auf Temperaturen von mehr als 400° C erhitzt, so wurde bis zu einem temperaturabhängigen Grenzwert eine Silberkolloidbande [6] aufgebaut. Die maximale Extinktion dieser Absorptionsbande lag bei Silberchlorid und bei Silberbromid bei 700 bis 720 mμ (siehe z. B. Fig. 5). Die Bildung dieser Silberkolloid-Absorptionsbande muß als Folge einer thermischen Zersetzung angesehen werden. Absorption von Wärmestrahlen, die von dem etwa 500 bis 600° C heißen Heizofen emittiert werden, fällt als Ursache für die Silberkolloidbildung aus (der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption ist bei diesen hohen Temperaturen stark nach langen Wellen hin verschoben!), da der Aufbau dieser Kolloidbande durch Bestrahlung mit weißem Licht bei der hohen Temperatur nicht beschleunigt werden konnte. Der photographische Elementarprozeß läuft also offensichtlich bei so hohen Temperaturen in den geschmolzenen Silberhalogeniden nicht ab. Es handelt sich bei diesen thermisch erzeugten Silberkolloiden um ziemlich große Kolloide, wie sich aus der langwelligen Lage des Absorptionsmaximums schließen läßt. ROHLOFF [7] hat für verschiedene spektrale Lagen des Maximums der Silberkolloid-Absorptionsbande in

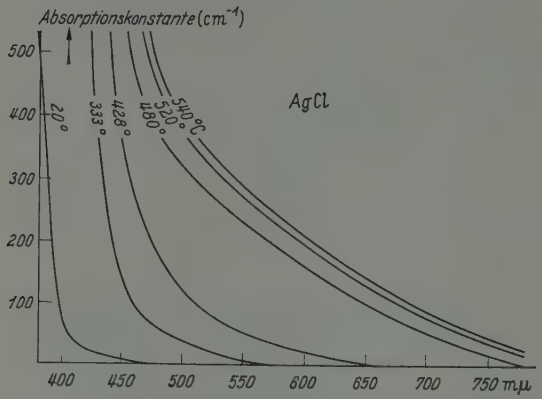


Fig. 3. Der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption von reinem AgCl bei verschiedenen Temperaturen. (Verschiedene Temperaturen als Parameter)

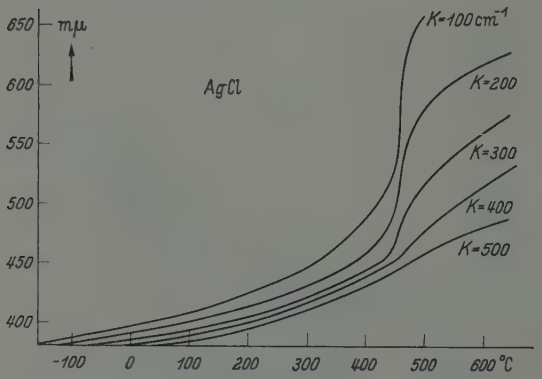


Fig. 4. Der langwellige Ausläufer der Lichtabsorption von reinem AgCl bei verschiedenen Temperaturen. [Verschiedene Absorptionskonstanten (K) als Parameter]

den Silberhalogeniden die Kolloidgröße nach der MIEschen Theorie berechnet (s. auch [8]).

Wurden die geschmolzenen, bis zur Silberkolloidbildung erhitzten Silberhalogenide rasch auf den Schmelzpunkt abgekühlt und nach dem Kristallisieren rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckt, so blieb die Silberkolloidbande in geringem Maße erhalten. Sie verschwand dann aber im Laufe von mehreren Stunden fast vollständig. Nach langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur war diese Absorptionsbande nicht mehr festzustellen. Daraus geht hervor, daß das gleichzeitig bei der thermischen Zersetzung entstandene Halogen nicht aus dem Silberhalogenid entwichen war. Das Entweichen des Halogens wurde vermutlich durch die Quarzplättchen verhindert. Vor allem im mittleren Temperaturbereich (200 bis 350° C) reagierte das Halogen rasch mit den Silberkolloiden zu Halogensilber zurück.

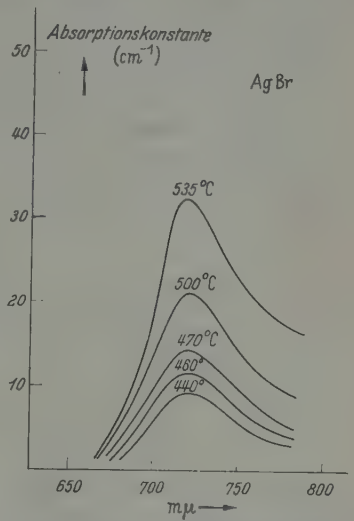


Fig. 5. Grenzgröße der durch thermische Zersetzung bei verschiedener Temperatur im Silberbromid entstehenden Silberkolloid-Absorptionsbande

Waren Silberkolloide in den Halogensilberkristallen nicht durch thermische Zersetzung, sondern optisch durch Belichten bei Zimmertemperatur hergestellt worden, so konnten auch diese Silberkolloide durch Erhitzen der Kristalle auf 300° C abgebaut werden. Das Absorptionsmaximum verschob sich bei kurzem Erhitzen zunächst merklich nach längeren Wellen. Dies entspricht einer Vergröberung der Silberkolloide (s. [7]). Nach längerem Erhitzen war keine Silberkolloid-Absorptionsbande mehr festzustellen; es war dann nur noch eine Zusatzabsorption vorhanden, welche im gesamten sichtbaren Spektralbereich etwa gleich groß und welche auf sehr grobe, mikroskopisch sichtbare Silberpartikel von 1 bis 10 μ Durchmesser zurückzuführen war. Die vielen kleinen Silberkolloide vergröberten sich offenbar durch das Erhitzen zu einigen wenigen größeren Teilchen, so daß sich dann eine Zusatzabsorption und keine Silberkolloid-Absorptionsbande ergab.

Wenn Halogensilberkristalle belichtet wurden, welche von hohen Temperaturen rasch auf Zimmertemperatur abgeschreckt worden waren, so bildeten sich neben den gewöhnlichen Silberkolloiden ebenfalls gröbere Silberpartikel an Rissen, Gitterspannungen und Mosaikgrenzen der

Substruktur [2], welche beim Abschrecken der Kristalle entstanden waren. Diese gröberen, mikroskopisch sichtbaren Silberpartikel von 1 bis 10 μ Durchmesser, welche die obengenannte Zusatzabsorption ergaben, erwiesen sich als sehr widerstandsfähig gegen Temperaturerhöhung. Durch mehrstündiges Heizen auf 300° C wurden nur die kleinen Innenkolloide abgebaut, welche normale Kolloid-Absorptionsbanden verursachen. Die kontinuierliche Zusatzabsorption, welche durch die gröberen Silberpartikelchen hervorgerufen wurde, war auch nach dem Erhitzen erhalten geblieben oder war manchmal sogar merklich vergrößert, indem die gröberen Silberpartikelchen auf Kosten der Innen-

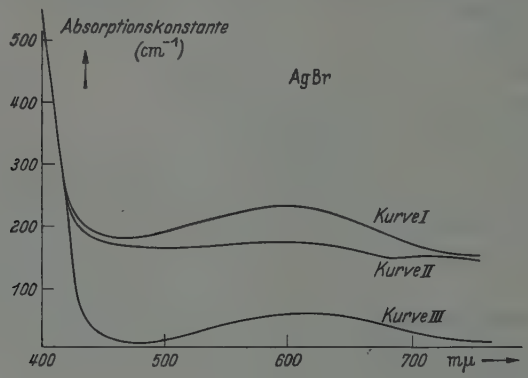


Fig. 6. Kurve III: Silberkolloid-Absorptionsbande, die durch Bestrahlen erhalten wurde. Diese Absorptionsbande verschwindet beim Heizen auf 300° C. Kurve I: Silberkolloid-Absorptionsbande, erhalten durch Bestrahlung von abgeschreckten Silberbromidkristallen. (Innensilberabsorption + Absorption des gröberen Silbers an Mosaikgrenzen.) Kurve II: Zusatzabsorption (hervorgerufen durch gröbere Silberpartikelchen an Mosaikgrenzen), die nach dem Ausheizen der Innen-Silberkolloide bei 300° C an abgeschreckten AgBr-Kristallen übrigblieb

kolloide angewachsen waren (s. auch [10]). Kurve I in Fig. 6 gibt die Silberkolloidbande wieder, welche durch Belichtung in einem abgeschreckten AgBr-Kristall entstanden ist. Nach dem Heizen auf 300° C wurde die Kolloidbande kleiner, während die kontinuierliche Zusatzabsorption, die auf die gröberen Silberteilchen zurückzuführen ist, erhalten blieb (Kurve II in Fig. 6). Gröbere Silberteilchen bildeten sich auch an den äußeren Oberflächen von normalen, nicht abgeschreckten Halogensilberkristallen vor den Innenkolloiden dann bevorzugt aus, wenn die Kristalloberflächen vor der Belichtung vom Quarzbelag befreit worden war.

Die Silberkolloidabsorptionsbande, welche durch Belichten von Halogensilberkristallen erhalten wurde, war viel breiter als die Bande bei thermischer Zersetzung. Die optisch erzeugten Silberkolloide waren also von sehr viel unterschiedlicherer Größe als die durch thermische Zersetzung erhaltenen (s. [7], Bestimmung der Größe der Silber-

kolloide aus der spektralen Lage der Lichtabsorption nach der MIEschen Theorie).

Herrn Professor Dr. H. FRIESER und Herrn Dr. E. KLEIN danke ich vielmals für wertvolle Diskussionen.

Literatur

[*1*] KYROPOULOS, S.: Z. anorg. Chem. **145**, 308 (1926). — [*2*] HEDGES, J. M., and J. W. MITCHELL: Phil. Mag. (7) **44**, 357 (1953). — [*3*] FESEFELDT, H.: Z. Physik **64**, 741 (1930). — [*4*] STASIW, O.: Z. Physik **127**, 522 (1950). — [*5*] SCHNEIDER, G. E., and H. M. O'BRIAN: Phys. Rev. **51**, 293 (1937). — [*6*] HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **64**, 606 (1930). — [*7*] ROHLOFF, E.: Z. Physik **132**, 643 (1952). — [*8*] LÖHLE, F.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1933**, 271. — [*9*] FESEFELDT, H., u. Z. GYULAI: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1929**, 226. — [*10*] MEIKLJAR, P. W., u. J. K. PUKEIKO: Abh. sowjet. Physik **3**, 183 (1953). — [*11*] MOSER, F., and F. URBACH: Phys. Rev. **103**, 1519 (1956). — [*12*] MOSER, F., et F. URBACH: Sci. Ind. photogr. **27**, 400 (1956) (Referat).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 600—627 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

Messung der Hyperfeinstruktur des Kaliumfluorids mit der Molekülstrahlresonanzmethode*

Von

Christoph Schlier

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 29. Oktober 1956)

Die Hyperfeinstruktur des KF-Moleküls wurde mit der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode neu gemessen. Die Apparatur benutzt zur Intensitätserhöhung an Stelle der Rabischen A- und B-Felder zwei Vierpollinsen, die die aus dem Ofen tretenden Moleküle auf den Detektor fokussieren. Untersucht wurden Übergänge zwischen Stark-Effektkomponenten der Hyperfeinstrukturterme im Meterwellengebiet. Bei diesen in erster Näherung verbotenen Übergängen wurde ein Hochfrequenz-Stark-Effekt gefunden, der auch theoretisch abgeleitet wird. Aus den Messungen ergibt sich die Quadrupolwechselwirkung eqQ (für verschiedene Schwingungszahlen v) und die magnetische Kernspin-Rotationswechselwirkung c. Die Werte sind:

$$eqQ_K/h = -7934{,}7 \pm 1{,}1 + (95{,}6 \pm 0{,}4) \cdot v \text{ kHz} \quad (v = 0, 1, 2)$$
$$c_F/h = +10{,}55 \pm 0{,}07 \text{ kHz}$$
$$c_K/h = +380 \pm 97 \text{ Hz}.$$

Die Fehler sind einfache statistische Fehler.

In einem Anhang werden die Termlagen im Übergangsgebiet zwischen „sehr schwachem" und „schwachem" Feld berechnet. Ebenso werden die Auswahlregeln für $M = 0 \rightarrow 0$-Übergänge angegeben.

I. Einleitung

Die elektrische Molekularstrahl-Resonanzmethode wurde 1947 von Hughes[1] als Analogon zur Rabischen magnetischen Resonanzmethode entwickelt. Sie kann dazu dienen, Rotationsspektrum und Hyperfeinstruktur polarer Moleküle zu messen und hat gegenüber der Mikrowellenmethode den Vorteil, auf Substanzen anwendbar zu sein, die hohe Verdampfungstemperaturen benötigen und deren Dampf chemisch aggressiv ist. Wegen der bekannten Schwierigkeit, einen Detektor zu finden, ist sie allerdings bisher nur auf alkali- und Tl-haltige Substanzen angewandt worden.

* Bonner Dissertation. Zusammenfassend vorgetragen auf der Deutschen Physikertagung, München 1956 [Phys. Verh. **7**, 166 (1956)].

[1] Hughes, H. K.: Phys. Rev. **72**, 614 (1947); auch J. W. Trischka: Phys. Rev. **74**, 718 (1948).

Das KF-Molekül wurde bereits einmal von GRABNER und HUGHES[2] gemessen. Sie konnten jedoch von der Hyperfeinstruktur nur die Quadrupolwechselwirkung eqQ messen, nicht die magnetischen Kernwechselwirkungen. Da gerade diese in letzter Zeit Interesse gefunden haben[3], schien es sinnvoll, eine neue Messung am KF vorzunehmen.

Die im folgenden beschriebene Apparatur unterscheidet sich von der üblichen Anordnung dadurch, daß sie an Stelle der RABIschen A- und B-Felder zwei Vierpollinsen benutzt. Mit diesen erhält man[4] eine Fokussierung der divergent aus dem Ofen tretenden Moleküle auf den Detektor.

Dies ergibt eine höhere Lichtstärke der Apparatur, die deswegen von besonderem Interesse ist, weil zur Messung nur einzelne niedere Rotationszustände benutzt werden, die bei Molekülen der betrachteten Art nur zu etwa 10^{-4} im Strahl enthalten sind. Der Gewinn gegenüber der bisherigen Anordnung hängt sehr von geometrischen Daten ab; er beträgt ungefähr eine Größenordnung.

Bei den Messungen trat als neuer Effekt eine Linienverschiebung abhängig von der zur Einstrahlung gelangenden Hochfrequenzfeldstärke auf, die im folgenden Hochfrequenz-STARK-Effekt genannt wird[5]. In Abschnitt VII wird gezeigt, daß eine genaue Theorie der benutzten Resonanzübergänge gerade diesen Effekt erwarten läßt.

II. Apparatur

*Wirkungsweise**. Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. Die Moleküle treten aus dem Ofen aus, fliegen durch A-Feld (Vierpollinse), C-Feld (Kondensator), B-Feld (Vierpollinse) und einen feldfreien Raum, in dem ein Geschwindigkeitsselektor aus gegeneinander verdrillten gezahnten Rädern Platz findet, und werden von einem LANGMUIR-TAYLOR-Detektor nachgewiesen. Für Moleküle deren effektives Dipolmoment $\mu_{\text{eff}} = -\partial W/\partial E$ (W = Energie, E = Feldstärke) proportional zu E ist, kann man den Feldgradienten im A- und B-Feld so einstellen, daß sie auf den Detektor fokussiert werden. Diese Fokussierung ist eine exakte teilchenoptische Abbildung des Ofenlochs auf den Detektor. Der nötige Feldgradient hängt außer von der Geometrie von

* Zur ausführlichen Theorie der Fokussierung vgl. die erwähnte Arbeit[4].

[2] GRABNER, L., u. V. HUGHES: Phys. Rev. **79**, 819 (1950).

[3] WHITE, R. L.: Rev. Mod. Phys. **27**, 276 (1955).

[4] BENNEWITZ, H. G., W. PAUL u. CH. SCHLIER: Z. Physik **141**, 6 (1955).

[5] Nach Beendigung der hier berichteten Messungen und theoretischen Überlegungen gelangte die Arbeit von D. T. F. MARPLE und J. W. TRISCHKA: Phys. Rev. **103**, 597 (1956) in unsere Hände, worin über Beobachtungen des HF-STARK-Effekts berichtet wird, und eine Theorie desselben gegeben wird, die sich jedoch von den in Abschnitt VII gegebenen im Ansatz unterscheidet.

der Geschwindigkeit der Moleküle und von μ_{eff} ab, dieses ist abhängig von den Rotationsquantenzahlen (J, m_J) des Moleküls. ($J\hbar$ ist der Drehimpuls, m_J die zugehörige „magnetische" Quantenzahl, die die Richtungsquantelung angibt.) Ändert man durch Hochfrequenz-(HF-)Einstrahlung im C-Feld die Werte von (J, m_J), so ist für diese Moleküle die Fokussierungsbedingung nicht mehr erfüllt und sie fliegen am Detektor vorbei. Der Resonanzübergang wird daher durch Abnahme des Ionenstroms vom Detektor nachgewiesen.

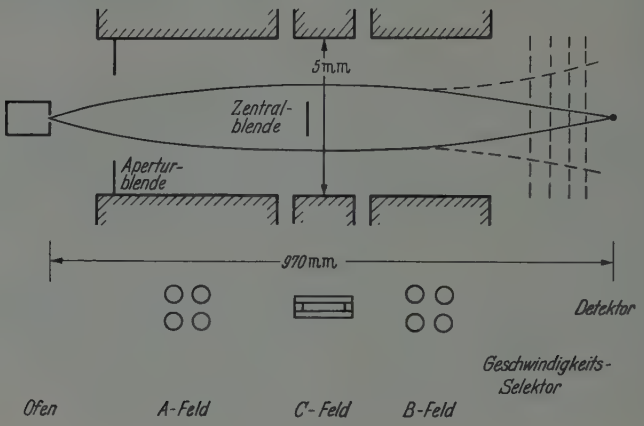


Fig. 1. Schematische Skizze der Apparatur

Die Zentralblende ist notwendig, um unerwünschte, wenig abgelenkte Moleküle, das sind diejenigen mit hohem J, daran zu hindern, den Detektor zu erreichen. Die zur Messung benutzten Moleküle (normalerweise $J = 1, 2, 3$) würden sonst von einem etwa hundertmal so großen Untergrund zugedeckt; sie werden nämlich zwar fokussiert, doch ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül im Rotationszustand $J = 1$ ist, nur etwa 10^{-4} (beim KF), da die hohe Ofentemperatur sehr viele Rotationszustände anregt.

Aufbau. Die Apparatur entstand durch Umbau aus der in [4] beschriebenen; bezüglich nicht erwähnter Einzelheiten sei auf diese Arbeit verwiesen. Verändert wurden folgende Einzelheiten: Die Pumpleistung wurde gesteigert auf zwei 100 Liter-Diffusionspumpen und vier Kühlfallen mit flüssiger Luft. Dadurch konnte erreicht werden, daß die Streuintensität am Detektor hinter der Zentralblende nur noch etwa $^1/_3$ der normalerweise fokussierten Intensität beträgt.

A-, B- und C-Feld sind auf einem Eisen-T-Träger montiert und können außerhalb der Apparatur bequem optisch justiert werden. Nach dem Einbau sind nur noch Ofen, Zentralblende und Detektor zu justieren, wobei der Schatten der Aperturblende als Justierkante benutzt

wird. Die Stellung der Zentralblende ist relativ unkritisch, falls man sie nicht zu klein macht. In einzelnen Fällen erfolgte diese Justierung zunächst mit einem KCN-Strahl. Hier ist die entartete Knickschwingung des Moleküls bei einem großen Bruchteil aller Moleküle angeregt und der Drehimpuls um die Molekülachse $l\hbar \neq 0$. Dieser Anteil zeigt einen linearen STARK-Effekt $\sim l M/J(J+1)$. Dadurch wird bereits bei kleinem Fokussierungsfeld ein großer Anteil des Strahls auf die Achse fokussiert (gegenüber 10^{-4} beim KF), so daß man leicht ohne Zentralblende das Ofenbild findet.

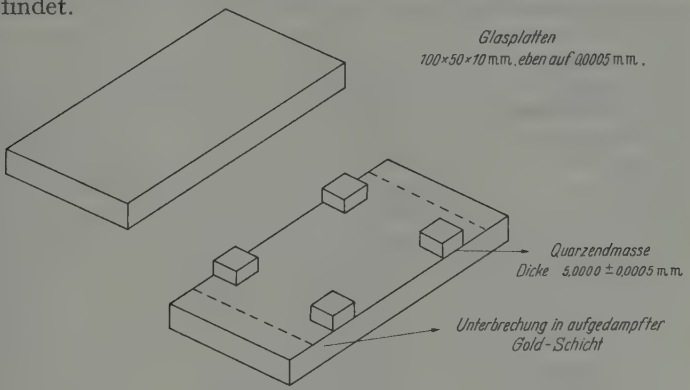


Fig. 2. Skizze des *C*-Feldes

Der Aufbau des *C*-Felds geht aus Fig. 2 hervor, vgl. auch [6]. Aus den in Abschnitt V beschriebenen Gründen wurde eine Anordnung gewählt, bei der die Wechselfeldstärke parallel zur Gleichfeldstärke ist. Als leitende Schicht auf den Glasplatten wurde eine schwach durchsichtige Goldschicht aufgedampft. Die einzelnen Abteilungen der Goldschicht wurden mittels Leitsilber* mit dünnen Kupferdrähten verbunden. Es zeigten sich bisher keinerlei Nachteile dieser Verbindung**.

Der Geschwindigkeitsselektor wurde, obwohl er prinzipiell bei Resonanzversuchen überflüssig ist und einen Intensitätsverlust bringt, da seine Transmission nur etwa 0,5 ist, bei fast allen Versuchen benutzt. Er hat den Vorteil, daß er bei den Messungen den starken Untergrund fokussierter Moleküle hoher Rotationsquantenzahl (kleines μ_{eff}) und kleiner Geschwindigkeit (also gleicher „Ablenkbarkeit" wie die genutzten Moleküle) wegnimmt. Dieser beträgt ein Vielfaches der Intensität der genutzten Komponente. Da nun der die Meßgenauigkeit begrenzende Faktor im wesentlichen das Schwanken der Atomstrahl-

* Leitsilber 200 der Degussa.

** Da noch keine Messungen im starken Feld vorliegen, bei denen man aus der Linienverschiebung beim Umpolen der Anschlüsse die Kontaktspannungen messen kann, sind diese nicht genau bekannt.

[6] SWARTZ, J.C., u. J.W. TRISCHKA: Phys. Rev. **88**, 1085 (1952).

intensität ist, wird das „Signal-zu-Rauschverhältnis", damit aber die nutzbare Empfindlichkeit durch den Geschwindigkeitsselektor erhöht.

Bei den Messungen betrug die fokussierte Intensität eines Rotationszustandes etwa 100 bis 300 Skt., der stärkste Übergang (Linie *C* siehe Tabelle 1) etwa 12% davon, wobei 1 Skt. $\approx 2 \cdot 10^{-15}$ Amp Ionenstrom etwa dem Rauschen entsprach. Die dazu nötige Ofentemperatur betrug etwa 850° C.

Die HF-Anordnung. Sie ist in Fig. 3 als Blockschaltbild dargestellt. Eine Quarzuhrfrequenz von 100 kHz wird in einer Frequenzdekade*

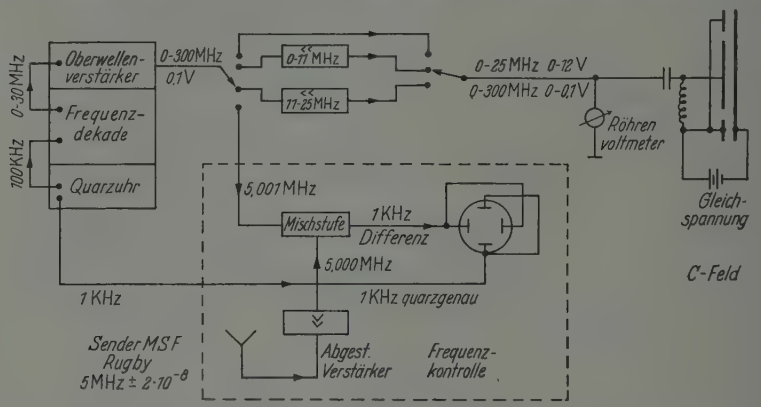


Fig. 3. Blockschaltbild der Hochfrequenzanordnung

umgesetzt in eine variable Frequenz zwischen 0 und 30 MHz, die in Abständen von 1 kHz phasenstarr mit der Quarzfrequenz synchronisierbar ist**. Höhere Frequenzen werden in einem selektiven Oberwellenverstärker (2., 5. oder 10. Harmonische) erzeugt. Da hinter der Dekade nur 0,1 V_{eff} zur Verfügung stehen, man jedoch bei niedrigen Frequenzen an dem benutzten *C*-Feld Spannungen der Größenordnung 10 V_{eff} braucht, können die niedrigen Frequenzen noch in zwei aperiodischen Verstärkern (150fach verstärkend, Bandbreite $\approx$ 10 MHz) verstärkt werden. Über eine Frequenzweiche werden HF- und Gleichspannung auf das *C*-Feld gegeben.

Die als Urfrequenz benutzte Quarzuhrfrequenz kann mit dem Signal des englischen Normalfrequenzsenders MSF in *Rugby* überlagert und verglichen werden. Wegen der Ionosphärenschwankungen ist dieser Vergleich bei Kurzzeitmessungen nur etwa auf 2 Hz, d.h. $5 \cdot 10^7$ genau, doch ist schon diese Genauigkeit bei den derzeitigen Linienbreiten so gut, daß Frequenzfehler nicht zu berücksichtigen sind.

* Schomandl, München.

** Jede Dekade kann auch unsynchronisiert durchgestimmt werden. Dies geschah beim Liniensuchen mit einem Motor, wobei mit einem Schreiber registriert wurde.

Die Gleichspannung für das C-Feld wird Trockenbatterien entnommen und mittels Spannungsteilers und Kompensators gegen ein Normalelement gemessen. Dieses hat eine Absolutgenauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$, welche die Genauigkeit der Spannungsmessung begrenzt. Bei hintereinander ausgeführten Messungen wird jedoch der Fehler der Spannungsmessungen im wesentlichen von den Fehlern des Kompensators herkommen und etwa $5 \cdot 10^{-5}$ betragen.

III. Fokussierung und nichtadiabatische Übergänge

1. Reinheit der fokussierten Rotationszustände. In [4] konnte zwar gezeigt werden, daß mit der beschriebenen Methode der Fokussierung eine gute Trennung der Rotationszustände gelingt (vgl. Fig. 8 dort), doch konnten keine quantitativen Angaben gemacht werden, in wieweit bei einer bestimmten Spannung die fokussierten Moleküle dem angegebenen Rotationszustand angehören. Diese Frage wurde jetzt mit Resonanzübergängen geprüft. Bei Messungen mit extrem hoher Strahlintensität ergab sich, daß die bei 3,1 kV fokussierten (1,0)-Moleküle weniger als 8% (2,0)-Moleküle enthalten, die bei 6,2 kV fokussierten (2,0)-Moleküle weniger als 3% (1,0)-Moleküle. Bei sehr hoher Fokussierungsspannung erst [oberhalb der Stelle, wo die Zustände (3,0) und (2,1) zusammen fokussiert werden] treten wieder (1,0)-Moleküle am Detektor auf, offenbar solche, die drei halbe Schwingungen im Feld gemacht haben.

2. Nichtadiabatische Übergänge. Bei der Konstruktion bestand eine gewisse Unsicherheit darüber, welchen Einfluß nichtadiabatische Übergänge („Majorana flops") haben könnten. Die Vierpolfokussierung hat gegenüber der Rabischen Refokussierung den Nachteil, daß man die Felder nicht so bauen kann, daß die Feldstärke E immer die gleiche Richtung hat und nur in der Größe und im Gradienten wechselt. Doch zeigte es sich, daß sehr wenig nichtadiabatische Übergänge auftreten. Der Abstand vom Vierpolfeld zum C-Feld ist dabei jeweils 1 cm, und es werden keine Pufferfelder[7] benutzt. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

a) Nimmt man die fokussierte Intensität bei fester Spannung an A- und B-Feld in Abhängigkeit von der Gleichspannung am C-Feld auf, so ergibt sich eine Kurve von ausgesprochenem Sättigungscharakter. Relativ zum Sättigungswert werden bei einigen zehn mV/cm (Kontaktspannungen) 75%, bei 100 V/cm 90% und bei mehr als 200 V/cm mehr als 97% fokussiert. Der Sättigungswert entspricht aber sicher einem völligen Fehlen von nichtadiabatischen Übergängen, denn es wurde bis zu C-Feldstärken von 8000 V/cm gemessen, wobei keinerlei Intensitätsanstieg mehr erfolgte.

Bei diesen Versuchen ergibt eine Änderung der relativen Polung von A-, B- und C-Feld, für die es wegen der Symmetrie nur zwei physikalisch verschiedene Möglichkeiten gibt, keine meßbare Änderung ($< 3\%$). Daraus läßt sich schließen, daß die Wahrscheinlichkeit nichtadiabatischer Übergänge für zwei Moleküle, die symmetrisch zur Achse durch die Felder fliegen, sich im Mittel nur um einige Prozent unterscheiden kann. (Für derartige Moleküle verhalten sich die Drehungen des E-Vektors wie α zu $180° - \alpha$). Diese Versuche wurden mit KBr durchgeführt, mit KF ergab sich praktisch dasselbe.

b) Der geringe Einfluß von nichtadiabatischen Übergängen folgt auch aus der Konsistenz der Daten, die aus den KF-Messungen gewonnen wurden, da bei der Auswertung stets vorausgesetzt wurde, daß keine selektiven nichtadiabatischen Übergänge auftreten. Auch die Intensitätsverhältnisse von Linien, die durch die

[7] Luce, R.G., u. J.W. Trischka: J. Chem. Phys. **21**, 105 (1953).

Kernspin-Rotationswechselwirkung $c \cdot \boldsymbol{I}\boldsymbol{J}$ aufgespalten sind, hatten stets den richtigen Wert innerhalb einer Schwankungsbreite von $\pm 20\%$.

c) Eine theoretische Abschätzung ergibt, daß bei der benutzten Geometrie ΔJ- oder ΔF_1-Übergänge sehr unwahrscheinlich sind, höchstens Übergänge in der c_2-Struktur (ΔF bzw. Δm_2) wären möglich.

IV. Theorie

Wir betrachten ein zweiatomiges Molekül mit der Einschränkung, daß dessen einer Kern (Kern 2) einen Kernspin 0 oder $^1/_2$ habe, also keine meßbare Quadrupolwechselwirkung mit der Elektronenhülle. Die HAMILTON-Funktion eines solchen Moleküls, das sich in einem elektrischen Feld der Feldstärke E befindet, lautet dann, wenn man die Elektronen- und Schwingungsenergie wegläßt[8],*

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{H} = B\boldsymbol{J}^2 - (\mu\,\boldsymbol{E}) - eqQ\,\frac{3(\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{J})^2 + \frac{3}{2}(\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{J}) - \boldsymbol{I}_1^2\boldsymbol{J}^2}{2I_1(2I_1-1)(2J-1)(2J+3)} + \\ + c_1(\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{J}) + c_2(\boldsymbol{I}_2\boldsymbol{J}) + c_3\,\frac{3(\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{J})(\boldsymbol{I}_2\boldsymbol{J}) + 3(\boldsymbol{I}_2\boldsymbol{J})(\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{J}) - 2(\boldsymbol{I}_1\boldsymbol{I}_2)\boldsymbol{J}^2}{(2J+3)(2J-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hierbei ist J der Drehimpuls der Rotation des Moleküls, I_1 und I_2 der Kernspin der Kerne 1 und 2, welche die magnetischen Momente $\mu_1 = g_1 I_1 \mu_K$ und $\mu_2 = g_2 I_2 \mu_K$ haben, $c_3 = g_1 g_2 \mu_K^2/r^3$, Q das Kernquadrupolmoment von Kern 1, $q = \partial^2 V/\partial z^2$ der elektrische Feldgradient am Kern 1, μ das elektrische Dipolmoment des Moleküls, $B = \hbar^2/2A$ seine Rotationskonstante, A sein Trägheitsmoment und r der Abstand der beiden Kerne. Die Terme in (1) ergeben der Reihe nach Rotationsenergie, STARK-Effektenergie, Quadrupolwechselwirkung, Wechselwirkung der magnetischen Kernmomente mit dem von der Rotation des Moleküls an den Kernorten erzeugten Magnetfeld und magnetische Kerndipol-Kerndipolwechselwirkung. Im folgenden sollen diese Terme als eqQ- bzw. c_i-Wechselwirkung abgekürzt werden. Wie weiter unten noch diskutiert wird, sind B, μ, q, c_1 und c_2 nicht völlig konstant, sondern von der Rotationsquantenzahl J und der Schwingungsquantenzahl v abhängig, doch macht sich bei den Messungen nur die v-Abhängigkeit von q bemerkbar.

Größenordnungsmäßig ist im allgemeinen $B \gg eqQ \gg c_i$; bezüglich der Größe der elektrischen Energie unterscheidet man zweckmäßigerweise drei Fälle (die Feldstärken gelten etwa für KF und sind in V/cm angegeben):

starkes Feld: $B \gg \mu^2 E^2/B \gg eqQ$, $2000 \gg E \gg 60$ — alle Drehimpulse sind entkoppelt, Beschreibung durch Quantenzahlen $J\, I_1\, I_2\, m_J\, m_1\, m_2$**

* Fettgedruckte Buchstaben stellen Operatoren dar.

** Statt m_{I_1} wird m_1 geschrieben usw.

[8] HUGHES, V., u. L. GRABNER: Phys. Rev. **79**, 829 (1950).

schwaches Feld: $eqQ \gg \mu^2 E^2/B \gg c_i$ J und I_1 sind zu einem Vektor F_1 gekoppelt. Quantenzahlen $J\ I_1\ F_1\ I_2\ m_{F_1}\ m_2$

$60 \gg E \gg 2$

sehr schwaches Feld: $c_i \gg \mu^2 E^2/B$ I_2 ist an F_1 zu F gekoppelt, Quantenzahlen $J\ I_1\ F_1\ I_2\ F\ M$.

$2 \gg E$

Die einzigen „guten" Quantenzahlen bei allen Feldstärken sind J (nur approximativ solange $\mu E \ll B$ bleibt) I_1, I_2 und $M = m_{F_1} + m_2 = m_J + m_1 + m_2$. Die Korrespondenz der Terme in den verschiedenen Kopplungsschemata bei adiabatischer Veränderung der Feldstärke E wird eindeutig dadurch geregelt, daß sich Terme mit gleichem M nicht überkreuzen dürfen.

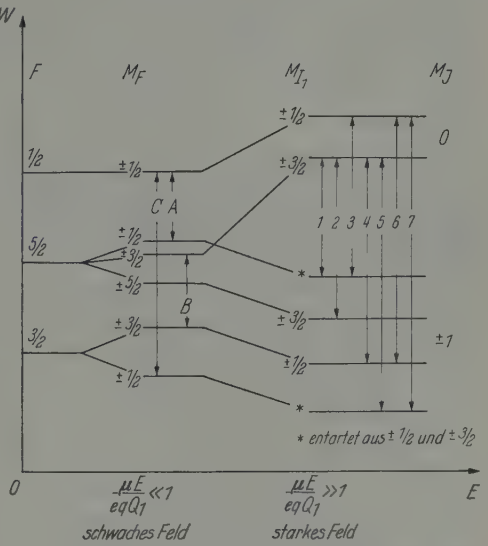


Fig. 4. Aufspaltung des Rotationsterms $J = 1$ eines zweiatomigen Moleküls durch Hyperfeinstruktur und STARK-Effekt. Es ist angenommen $I_1 = \frac{3}{2}$, $I_2 = 0$, $eqQ < 0$. Beim KF ist $I_2 = \frac{1}{2}$ und daher jeder Term noch zu verdoppeln. Eingezeichnet sind die beobachtbaren Linien, im schwachen Feld jedoch nur diejenigen $\Delta M = 0$

Die Formeln für die Termlagen in den drei Fällen sind bei HUGHES und GRABNER[8] angegeben*. Bei den relativ genauen Messungen am KF, über die im folgenden berichtet wird, genügte es allerdings nicht, mit diesen Werten zu rechnen, sondern es muß die unvollständige Entkopplung in „mittleren" Feldern berücksichtigt werden. Für den Übergang vom starken zum schwachen Feld wurde die Theorie dazu von FANO[9] angegeben, für den Übergang vom schwachen zum sehr schwachen Feld sind Formeln im Anhang I zusammengestellt.

Für die vollständige Auswertung der Resonanzübergänge ist es außerdem notwendig, die (zumindest relativen) Übergangswahrscheinlichkeiten von Linien, die nicht mehr aufgelöst werden, zu kennen, um ihre Schwerpunkte zu berechnen. Dies ist um so nötiger, als bei der hier benutzten Anordnung die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu

* Außer für die c_3-Terme im schwachen Feld wurden diese nachgerechnet. In der Formel für „strong field" „case b" in [8] sind die beiden c_3-Ausdrücke innerhalb und außerhalb der Wurzel offenbar vertauscht.

[9] FANO, U.: J. Res. Nat. Bur. Stand. **40**, 215 (1948).

$\sin^2(\text{const} \cdot E_\sim)$ ist[10], wo $E_\sim$ die eingestrahlte Hochfrequenzfeldstärke bedeutet, und diese Abhängigkeit nicht, wie bei der RABIschen Anordnung, über die Molekülgeschwindigkeiten gemittelt wird. Das bedeutet z. B., daß der Intensitäts-Schwerpunkt zweier Linien, die um einen Faktor 2 verschiedene Matrixelemente haben, je nach der HF-Feldstärke praktisch auf der einen oder anderen Linie liegen kann. Eine solche Berechnung von Linienschwerpunkten ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn nicht die Besetzungszahlen der Quantenzustände durch nichtadiabatische Übergänge zwischen A-, B- und C-Feld verfälscht werden. Dies scheint jedoch nicht merklich der Fall zu sein, wie in Abschnitt III gezeigt wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurden Übergänge gemessen, bei denen $\Delta J = 0$ bleibt. Diese sind zwar verboten, doch kann man durch ein elektrisches Feld dieses Verbot aufheben. Dies geschieht dadurch, daß das elektrische Feld einem Zustand $\langle J, m_J|$ einen Anteil der Zustände $\langle J \pm 1, m_J|$ beimischt. (Im schwachen und sehr schwachen Feld ist $J m_J$ durch die Quantenzahlen $J F_1 m_{F_1}$, bzw. $J F_1 F M$ zu ersetzen, für die Beimischung gilt $\Delta J = \pm 1$; $\Delta F_1 = 0, \pm 1$; $\Delta F = 0, \pm 1$; $\Delta m_{F_1} = 0$; $\Delta M = 0$.) Die für die Übergänge maßgeblichen Matrixelemente sind also von der Form

$$M = \sum_{j' m'} \langle j m | \boldsymbol{P} | j' m' \rangle \langle j' m' | \boldsymbol{P} | j m'' \rangle,$$

wo $\boldsymbol{P}$ der elektrische Dipoloperator ist. Diese selben Matrixelemente sind auch für die Doppelquantenübergänge zwischen denselben Termen maßgebend*, so daß man die STARK-Effektübergänge auch als Doppelquantenübergänge auffassen kann, bei denen ein Quant die Frequenz Null hat. Die Auswahlregeln für beide Fälle sind in [8] angegeben. Für den Fall, daß die HF-Feldstärke $E_\sim$ parallel der Gleichfeldstärke E_- ist und für Doppelquantenübergänge (falls man parallel zu der Richtung einstrahlt, in der die das C-Feld durchlaufenden Moleküle polarisiert sind) lauten sie im wesentlichen:

im sehr schwachen Feld: $\Delta M = 0; \Delta F_1 = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta F = 0, \pm 1, \pm 2,$

im schwachen Feld: $\Delta m_2 = 0; \Delta m_{F_1} = 0; \Delta F_1 = 0, \pm 1, \pm 2,$

im starken Feld: $\Delta m_2 = 0; \Delta m_1 = 0; \Delta m_J = 0,$

so daß jeder Übergang $\Delta J = 0$ verboten ist.

---

* Doppelquantenübergänge sind solche Übergänge, bei denen zwei Quanten auf einmal absorbiert oder emittiert werden, die BOHRsche Frequenzbedingung lautet hier $\Delta W = h(\nu_1 + \nu_2)$. Im Normalfall braucht man dazu nur eine Frequenz $\nu = \nu_1 = \nu_2$ einzustrahlen. Ausführliche Angaben in Abschnitt VII.

[10] RABI, I. I. et al.: Phys. Rev. **55**, 526 (1939).

Wegen der Entartung der ($M=0$)-Terme im sehr schwachen und schwachen Feld sind diese Auswahlregeln für ($M=0 \to M=0$)-Übergänge noch nicht hinreichend. (Dies gilt wiederum nur für den hier und in [8] vorausgesetzten Fall $I_2=\frac{1}{2}$.) Eine Rechnung zeigt, daß hier jeder zweite Übergang ausfällt. Wie in Anhang III abgeleitet wird, erhält man die zusätzlichen Bedingungen:

Im sehr schwachen Feld: ($\Delta F=\pm 1$)-Übergänge sind verboten, d.h. erlaubt sind nur die Übergänge

$$\begin{aligned} \Delta F_1 &= 0; \quad \Delta F = 0 \\ \Delta F_1 &= \pm 1; \ \Delta F = 0, \pm 2 \\ \Delta F_1 &= \pm 2; \ \Delta F = \pm 2. \end{aligned}$$

Dem entspricht im schwachen Feld die Auswahlregel, daß für $\Delta F_1=0, \pm 2$ nur $a \leftrightarrow a$ und $s \leftrightarrow s$-Übergänge, für $\Delta F_1=\pm 1$ nur $a \leftrightarrow s$-Übergänge erlaubt sind. Dabei ist mit s der symmetrische, mit a der antisymmetrische Term zu $M=m_{F_1}+m_2=0$ (in [8] „case b" auf S. 831) bezeichnet mit Eigenfunktionen

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\langle J, I_1, I_2, F_1, \ m_{F_1}=+\tfrac{1}{2}, \ m_2=-\tfrac{1}{2}| \\ \pm \langle J, I_1, I_2, F_1, \ m_{F_1}=-\tfrac{1}{2}, \ m_2=+\tfrac{1}{2}|\}.$$

V. Messungen im sehr schwachen und schwachen Feld

Da das Interesse bei den vorliegenden Messungen weniger dem STARK-Effekt des Moleküls als der Hyperfeinstruktur galt, wäre es praktisch gewesen, wenn man die Linien bei sehr kleiner C-Feldstärke $E_- \approx 0$ hätte messen können. Dies scheitert jedoch daran, daß der in Abschnitt VII beschriebene HF-STARK-Effekt auftritt. Will man diesen auf $E_\sim = 0$ extrapolieren, so macht sich die große Ungenauigkeit der HF-Spannungsmessung unangenehm bemerkbar. Eine größere Meßgenauigkeit ist nur zu erreichen, wenn man die Linien im STARK-Effekt bei verschiedenen Gleichfeldstärken mißt (die Doppelquantenübergänge bei

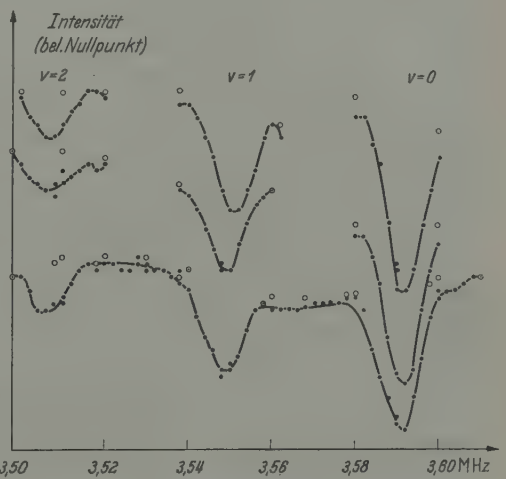


Fig. 5. Beispiel dreier Messungen der Linie C: $J=1, F_1=\frac{1}{2} \to \frac{3}{2}$. Diese Linie zeigt keine c_2-Aufspaltung, die verschiedenen Resonanzminima entsprechen den Schwingungsquantenzahlen $v=0, 1, 2$. o Punkte ohne HF

$E_- = 0$ kann man zusätzlich berücksichtigen) und auf $E_- = E_\sim = 0$ extrapoliert. Um zu einer maximalen Genauigkeit zu kommen, muß man dann den Bereich für E_- so groß nehmen, daß damit der Bereich des sehr schwachen Feldes überschritten wird. Dann sind die im Anhang I berechneten genauen Termlagen im Entkopplungsgebiet zu berücksichtigen. Die Messungen im sehr schwachen und schwachen Feld werden daher im folgenden gemeinsam betrachtet.

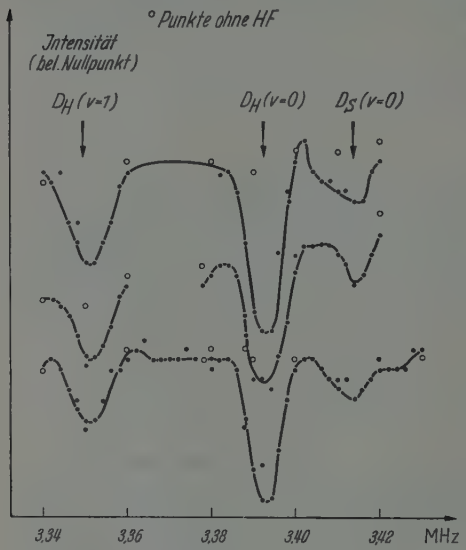


Fig. 6. Beispiel dreier Messungen der Linie D: $J = 2$, $F_1 = \frac{1}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ mit c_2-Aufspaltung $D_H - D_S$

Man könnte daran denken, wegen dieser vielen Korrekturen alle Messungen im starken Feld durchzuführen, wobei man prinzipiell die gleichen Informationen erhalten kann, wie aus solchen im schwachen Feld, doch erscheint dies unvorteilhaft aus folgenden Gründen:

1. Im schwachen Feld kann man eine C-Feld-Anordnung wählen, bei der die Komponente der Wechselfeldstärke parallel zum Gleichfeld $E_\sim^\parallel$ wesentlich größer als die dazu senkrechte Komponente $E_\sim^\perp$ ist, so daß man nur $(\Delta m = 0)$-Übergänge und zwar völlig ungestört von solchen $\Delta m = \pm 1$ bekommt*. Das erleichtert sehr die Interpretation der Linien. Im schwachen Feld sind dann für $J = 1$ z. B. nur die in Fig. 4 mit A, B und C bezeichneten Übergänge erlaubt und nachweisbar $(m = m_{F_1})$**. Im starken Feld wäre dagegen $m = m_J$ zu setzen, $(\Delta m_J = 0)$-Übergänge sind aber nicht nachweisbar, falls auch noch $\Delta J = 0$ bleibt, da die Fokussierung nur von J und m_J abhängt.

2. Im starken Feld ist die absolute Linienlage sehr stark von E_- abhängig, so daß es schwierig ist, in der Zeit, die man zum Messen von zwei Linien braucht, die das Gleichfeld erzeugende Spannung konstant genug zu halten***. (Bei $E_- = 600$ V/cm ergibt eine relative Schwankung $\Delta E_-/E_- = 1 \cdot 10^{-5}$ eine Linienverschiebung von etwa 2 kHz, wogegen im schwachen Feld die Linienlage auf etwa 0,3 kHz genau meßbar ist.)

* Der umgekehrte Fall $E_\sim^\perp \gg E_\sim^\parallel$ läßt sich nicht realisieren.

** In der Figur ist die c_2-Aufspaltung jedes Terms nicht eingezeichnet, sondern statt $I_2 = \frac{1}{2}$ $I_2 = 0$ angenommen.

*** Variiert man die Gleichspannung bei fester Frequenz, so ist zwar keine Konstanz aber dafür Reproduzierbarkeit von E_- zu fordern.

3. Die von c_2 herrührenden Aufspaltungen der Linien im schwachen Feld sind zum Teil (absolut) größer als im starken Feld, was wichtig sein kann, wenn die Linienbreite in der Größenordnung von c_2 liegt, wie es hier beim KF der Fall ist.

Aus diesen Gründen wurde die Hyperfeinstruktur nur aus Messungen im schwachen Feld bestimmt. Bei diesen wurde so vorgegangen, daß bei konstantem Gleichfeld durch Variation der Frequenz in Abständen

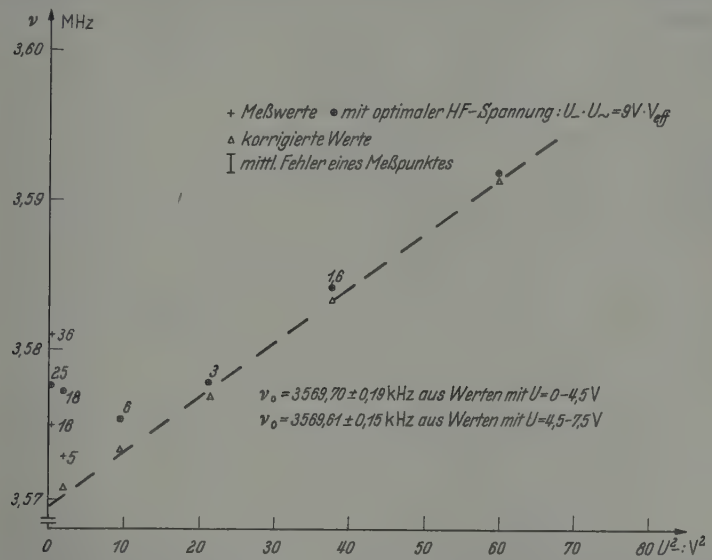


Fig. 7. STARK-Effekt der Linie C: $J=1$, $F_1=\frac{1}{2}\rightarrow\frac{3}{2}$. Die Zahlen an den Meßpunkten geben das Quadrat der HF-Spannung an ($\text{Volt}^2_{\text{eff}}$). Die für den Hochfrequenz-STARK-Effekt korrigierten Werte (△) liegen auf einer Geraden $\sim U^2_-$, die den Gleichfeld-STARK-Effekt wiedergibt. ν_0 ist deren Schnittpunkt mit der Frequenzachse

von 1 kHz Resonanzkurven aufgenommen wurden und aus mehreren solchen der Mittelwert der Lage des Minimums bestimmt wurde. Einige solche Kurven sind in Fig. 5 und 6 dargestellt. Die HF-Spannung wurde dabei meist auf den niedrigsten Optimalwert eingestellt. [Da die Übergangswahrscheinlichkeit $\sim\sin^2(\text{const}\cdot E_\sim)$ ist, gibt es mehrere solche, doch werden die Linien in höheren Optima immer breiter.] Die Linienbreite betrug etwa 8 kHz. Eine Reihe von Messungen wurde allerdings auch bei verschieden starker HF-Einstrahlung vorgenommen, um Korrekturen für den HF-STARK-Effekt zu gewinnen.

Mehrere solche Mittelwerte wurden dann für HF-STARK-Effekt und Entkopplung korrigiert und quadratisch mit E_- auf $E_-=0$ extrapoliert, hierzu vgl. Fig. 7. Die bei $E=0$ gemessenen Doppelquantenübergänge wurden dabei mit ihrem doppelten Frequenzwert gleichwertig mitberücksichtigt.

In Tabelle 1 sind für $J=1, 2$ und 3 die beobachtbaren Linien aufgeführt, und die Frequenzen der gemessenen Linien, die wie oben angegeben extrapoliert wurden, eingetragen. Für $J=1$ sind die Linien auch in Fig. 4 eingezeichnet. Die in Tabelle 1 angegebenen Frequenzen sind bereits für die Dipol-Dipolwechselwirkung $c_3 = \mu_1 \mu_2 / I_1 I_2 r^3 = h \cdot 560$ Hz korrigiert (auf diesen Wert wird unten noch eingegangen). Die angegebenen Fehler sind einfache statistische Fehler.

Außer der bei allen Linien vorhandenen Aufspaltung nach Schwingungsquantenzahlen v zeigen die Linien A und D noch eine gut aufge-

Tabelle 1

Fokussierter Zustand (J, m_J)	Übergang J	$F_1 \to F_1'$	$F \to F'$	M	Abkürzung	Lage für $v=0$ (kHz)	Bemerkungen
			$0 \to 2$	0	A_S	$1597{,}86 \pm 0{,}73$	
		$\frac{1}{2} \to \frac{5}{2}$	$1 \to 3$	0,1	A_H	$1578{,}05 \pm 0{,}15$	
			—	—	A	$1585{,}05 \pm 0{,}15$	berechnete Lage für $c_2 = 0$
(1,0)	1		$0 \to 2$	0			
		$\frac{1}{2} \to \frac{3}{2}$	$1 \to 1$	0,1	C	$3569{,}88 \pm 0{,}13$	
			$1 \to 2$	1			
		$\frac{3}{2} \to \frac{5}{2}$			B		wurde nicht gemessen
			$0 \to 2$	0	D_H	$3395{,}85 \pm 0{,}10$	
		$\frac{1}{2} \to \frac{5}{2}$	$1 \to 3$	0,1			
			$1 \to 2$	1	D_S	$3416{,}00 \pm 0{,}19$	
			—	—	D	$3399{,}18 \pm 0{,}15$	berechnete Lage für $c_2 = 0$
(2,0)	2	$\frac{1}{2} \to \frac{3}{2}$			E	≈ 1985	genaue Auswertung zu schwierig, da sich E und F und ihre c_2- und $(\Delta v = 1)$-Nebenkomponenten überlagern
		$\frac{7}{2} \to \frac{5}{2}$			F		
		$\frac{7}{2} \to \frac{3}{2}$			G	567 berechnet	Messung lohnt nicht, da Frequenz zu niedrig
			$2 \to 3$	1,2	H_S	—	zu schwach
			$2 \to 4$	0,1	H_1	$2905{,}0 \pm 0{,}3$	bei $E_- = 15{,}6$ V/cm
		$\frac{3}{2} \to \frac{7}{2}$	$1 \to 3$	0		$2904{,}8 \pm 0{,}2$	bei $E_- = 30{,}3$ V/cm
			$2 \to 4$	2	H_2	$2897{,}6 \pm 0{,}2$	bei $E_- = 15{,}6$ V/cm
(3,0)			$1 \to 3$	1		$2885{,}2 \pm 0{,}4$	bei $E_- = 30{,}3$ V/cm
und	3		—	—	H	$2907{,}9 \pm 0{,}3$	berechnete Lage für $c_2 = 0$*
(2,1)		$\frac{3}{2} \to \frac{5}{2}$			K	—	Auswertung zu schwierig, da mit Linie $F(J=2)$ zusammenfallend

* Wegen der komplizierten Verhältnisse im Entkopplungsgebiet wurde nach einem besonderen Verfahren unter Benutzung des aus den Linien A und D gewonnenen c_2-Wertes direkt der Wert für H, d. h. für $c_2 = c_3 = 0$, $E = 0$, ausgerechnet.

löste Aufspaltung (vgl. Fig. 6), die der magnetischen Wechselwirkung c_2 zuzuordnen ist. Die Messungen ergaben

$$c_2/h = 10{,}55 \pm 0{,}07\,\text{kHz}.$$

Mit diesem Wert kann man die Lage jeder Linie auch noch für c_2 korrigieren. Sie ist dann noch durch $\nu = s \cdot eqQ + t \cdot c_1$ gegeben, wo sich s und t

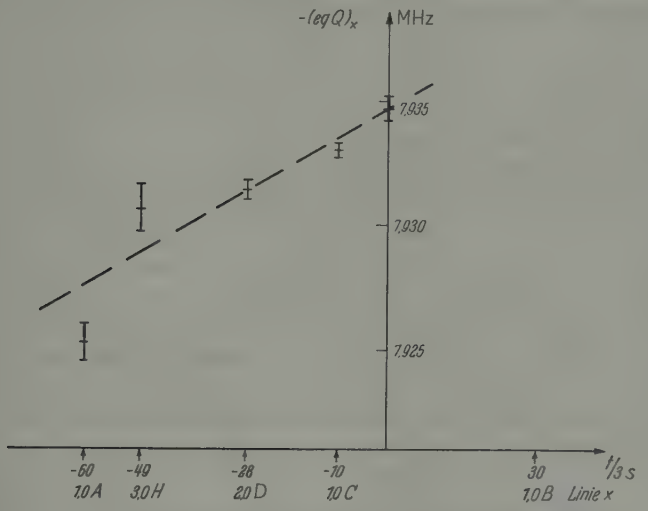


Fig. 8. Der aus verschiedenen Linien berechnete Wert $(eqQ)_X$. Erläuterung im Text, S. 613

nach Abschnitt IV berechnen lassen. Durch Multiplikation mit $1/s$ erhält man einen angenäherten eqQ-Wert aus jeder Linie X

$$(eqQ)_X = eqQ + c_1 t/s. \qquad (2)$$

Die experimentell aus den verschiedenen Übergängen gewonnenen $(eqQ)_X$-Werte unterscheiden sich noch durch statistische Schwankungen und den jeweiligen Betrag $c_1 t/s$. Durch (2) wird eine lineare Beziehung dargestellt; aus den einzelnen Meßwerten, die in Fig. 8 mitsamt der zugehörigen Regressionsgeraden gegen die für die einzelnen Linien berechneten t/s-Werte aufgetragen sind, kann man mit dem üblichen statistischen Verfahren Bestwerte für eqQ und c_1 gewinnen. Berücksichtigt man die Linien C und D wegen ihres kleineren statistischen Fehlers mit doppeltem Gewicht, so erhält man als Endergebnis

$$eqQ/h = 7934{,}73 \pm 1{,}1\,\text{kHz} \qquad (\text{für } v = 0)$$
$$c_1/h = 380 \pm 97\,\text{Hz}.$$

Die Quadrupolkopplung in den Schwingungszuständen $v = 1$ und 2 wurde nur als Differenz zu derjenigen in $v = 0$ bestimmt, alle Fehler

durch falsche Interpretation und Korrekturen fallen dadurch heraus. Genau gemessen wurde die Aufspaltung die Linien D und C, da diese die höchsten absoluten Aufspaltungen ergeben; die Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

Aus diesen Werten errechnen sich die Differenzen für eqQ

$$\Delta_{01}\, eqQ/h = +\,96{,}03 \pm 0{,}6\ \text{kHz}$$
$$\Delta_{02}\, eqQ/h = +\,190{,}45 \pm 1{,}2\ \text{kHz}.$$

Innerhalb der Fehlergrenzen ist also eqQ als $eq^0Q + eq^vQ \cdot v$ darstellbar[11] mit $eq^vQ = +\,95{,}6 \pm 0{,}4$ kHz.

Die angegebenen Fehler sind einfache statistische Fehler. Systematische *Meß*fehler sind vernachlässigbar, da die Frequenzen, wie in Abschnitt II beschrieben, besser als auf 10^{-6} genau sind, das Gleichfeld, das ja nur Korrekturen gibt, besser als auf 10^{-3}. Systematische Interpretationsfehler sind für die einzelnen Linien möglich und sicher vorhanden, doch treten sie im Endergebnis für eq^0Q und c_1 wieder als statistische Fehler auf. eq^vQ ist als Differenz frei von solchen; c_2 wird weiter unten noch diskutiert.

Tabelle 2

Linie	Frequenzdifferenz in kHz gegen $v=0$ für	
	$v=1$	$v=2$
C	$42{,}7 \pm 0{,}5$	$85{,}2 \pm 0{,}5$
D	$41{,}4 \pm 0{,}2$	$82{,}1 \pm 0{,}4$

Bei der Angabe der obigen Werte spielen noch folgende kleinere Effekte eine Rolle:

1. Abhängigkeit der Quadrupolkopplung von J und v. Nach ZEIGER und BOLEF[11] kann man den Ansatz $q = q^0 + v \cdot q^v + J(J+1) \cdot q^J$ machen, wobei größenordnungsmäßig $q^v/q^0 = 5\, B_e/\omega_e + \alpha_e/2\, B_e$ und $q^J/q^0 = (2\, B_e/\omega_e)^2$ ist mit den üblichen Molekülkonstanten B_e, α_e und ω_e. eq^vQ ist eindeutig meßbar, der oben angegebene Wert liegt in erwarteter Größenordnung*. Für eq^JQ/h ergibt die Abschätzung einen Wert von etwa 8 Hz. Dieselbe Größenordnung ergibt sich, wenn man q^J/q^0 zwischen NaF ($3{,}8 \cdot 10^{-6}$ [11]) und RbF ($0{,}8 \cdot 10^{-6}$ [12]) interpoliert. Ein meßbarer Effekt ist daher nicht zu erwarten und für die obigen Angaben $q^J = 0$ vorausgesetzt.

Dies scheint gerechtfertigt zu sein, obwohl die Lage der Punkte in Fig. 7 ein $eq^JQ < 0$ nahelegt: Der Punkt von Linie $2D$ liegt über der Geraden durch die beiden Punkte der Linien $1A$ und $1C$, der Punkt von Linie $3H$ liegt noch höher. Diese Abweichungen würden jedoch, als systematische Abweichungen interpretiert, für eq^JQ/h den sehr viel zu hohen Wert von etwa 350 Hz ergeben. Sollten sie reell

* Für KF ist $B_e/h \approx 8{,}7$ GHz, $\omega_e/h \approx 12 \cdot 10^{12}$ Hz, vgl. [2] und die Diskussion über r weiter unten. α_e/h kann zu 40 MHz geschätzt werden.

[11] ZEIGER, H. J., u. D. I. BOLEF: Phys. Rev. **85**, 788 (1952).

[12] BOLEF, D. I., u. H. J. ZEIGER: Phys. Rev. **85**, 799 (1952).

sein, was am besten durch Messungen bei höherem J nachzuweisen wäre, so wäre dann $eq^0Q/h = -7934{,}6$ kHz und $c_1/h \approx 470$ Hz.

2. Abhängigkeit der Konstanten c_1 und c_2 von J und v. Wie sich aus der bei WHITE[3] zusammengefaßten Theorie der IJ-Kopplung ergibt, kommt deren Hauptanteil durch das Magnetfeld der Bindungselektronen am Kernort zustande, eine Abhängigkeit $c_i(J, v)$ kann also dadurch entstehen, daß sich mit J und v der Kernabstand und damit die Elektronenеigenfunktionen ändern. In der gleichen Approximation, die der WHITEschen Fig. 1 (Interpolation der umgerechneten c_i zwischen ähnlichen Molekülen proportional zum Quadrat des Kernabstandes vgl. Fig. 9) zugrunde liegt, sollte dann $\Delta^J c_i/c_i = 2\Delta^J r/r \approx D_e/B_e$ und $\Delta^v c_i/c_i = 2\Delta^v r/r \approx \alpha_e/B_e$ sein, was numerisch 10^{-6} bzw. 10^{-3} ergibt. Beides ist zu vernachlässigen. Eine Abschätzung aus Meßresultaten wurde deshalb auch nicht versucht.

3. Die Größe von c_3 (Dipol-Dipolwechselwirkung) berechnet als $c_{3\,\mathrm{theor}} = \mu_1\mu_2/I_1I_2r^3$, ist in den obigen Resultaten als Korrektur enthalten. Zur Berechnung wurde ein Kernabstand von 2,11 Å benutzt ($c_3/h = 560$ Hz, der aus einer Interpolation innerhalb der Alkalihalogenide gewonnen wurde und der von dem von GRABNER und HUGHES[2] angegebenen (2,55 Å, $c_3/h = 320$ Hz) erheblich abweicht. Diese Interpolation ist in allen bisher gemessenen Fällen außer beim KF (16 von 20 Molekülen) bis auf 0,02 Å richtig und daher der Wert von [2] sehr unwahrscheinlich. Eine Nachmessung des Kernabstandes ist geplant*, würde jedoch am besten mit ($\Delta J = \pm 1$)-Übergängen erfolgen.

Der Wert von c_3 kann auch noch durch den von RAMSEY[13] diskutierten Effekt einer durch die Elektronen vermittelten Spin-Spin-Kopplung beeinflußt werden. Ein etwas anderer Wert von c_3 als der benutzte würde jedoch nur den Wert von c_2 merklich gegenüber der Fehlergrenze verändern.

Da *zwei* Linien (A und D) eine von c_2 und c_3 abhängige Aufspaltung zeigen, kann man aus diesen auch für *beide* Größen experimentelle Werte ausrechnen. Man erhält so $c_{3\,\mathrm{exp}} = (1{,}27 \pm 0{,}9)\, c_{3\,\mathrm{theor}}$ und $c_2/h = 10{,}60 \pm 0{,}33$ kHz statt des oben angegebenen Wertes $10{,}55 \pm 0{,}07$ kHz, der den theoretischen c_3-Wert benutzt. Der Wert von c_3 spricht mit für die obige Annahme über den Kernabstand; der Kernabstand von [2] ergäbe einen nur 0,56mal so großen Wert.

---

* Das Produkt $\mu^2 A \sim \mu^2 r^2$ konnte aus dem STARK-Effekt im schwachen Feld bestimmt werden, es stimmt auf etwa 2% mit dem aus [2] ausgerechneten überein. Es ist allerdings auch zu erwarten, daß ein eventueller Fehler von r aus dem ungleich weniger genau meßbaren Ausdruck $\mu^4 A^3 \sim \mu^4 r^6$ herkommt, der zur getrennten Bestimmung von r noch benötigt wird.

[13] RAMSEY, N.F.: Phys. Rev. **91**, 303 (1953).

VI. Diskussion der Meßwerte

Zunächst kann man die gemessenen Werte mit den von GRABNER und HUGHES[2] angegebenen Werten vergleichen. Diese sind wesentlich ungenauer, da die Linienbreite etwa doppelt so groß war und offenbar die Intensität des refokussierten Atomstrahls geringer. Der Wert für $eqQ/h = -7934{,}7 \pm 1{,}1$ kHz liegt ziemlich dicht an dem Wert -7938 ± 40 kHz bei[2]*, die eqQ-Differenzen für $v = 1$ und 2 streuen dort mehr,

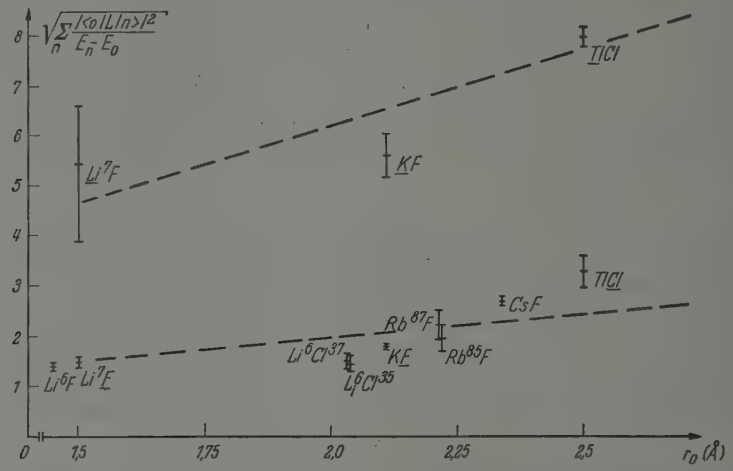


Fig. 9. Experimentelle Werte $\sqrt{\sum_n \frac{|\langle 0|L_x|n\rangle|^2}{E_n - E_0}}$ (normierte c_i-Werte) von verschiedenen Molekülen gegen den Kernabstand aufgetragen. Die Punkte um die obere Gerade entsprechen den c's der Metallatome, die um die untere Gerade denen der Alkaliatome im Molekül. Das zugehörige Atomsymbol ist unterstrichen, falls von dem Molekül beide c's gemessen sind. — Die Einheit der Ordinate ist 10^{-22} g$^{\frac{1}{2}}$ cm. — Vgl. auch den Text S. 617

sind im Mittel aber etwa gleich groß. Für c_2/h geben HUGHES und GRABNER 0 ± 10 kHz an, der gemessene Wert $10{,}55 \pm 0{,}07$ kHz liegt also ganz knapp außerhalb der Fehlergrenze. c_1 wurde von ihnen nicht gemessen.

Theoretisch läßt sich zu den eqQ-Werten nichts sagen, da die Berechnung von $q = \partial^2 V/\partial z^2$ in polaren Molekülen immer noch auf größte Schwierigkeiten stößt. Erwünscht wären weitere Rechnungen zum antishielding-Effekt von STERNHEIMER und FOLEY[14], um bei mehr Molekülen vergleichen zu können, inwieweit durch diese Rechnungen der Wert von q zu erhalten ist.

* Zum Vergleich der Fehler ist zu beachten, daß in [2] offenbar Höchstfehler angegeben sind.

[14] STERNHEIMER, R.M., u. H.M. FOLEY: Phys. Rev. **102**, 731 (1956); dort ältere Literatur.

Für c_1 und c_2 lassen sich Vergleiche ziehen mit den bei WHITE[3] zusammengestellten Werten bei anderen ähnlichen Molekülen. Wie dort im einzelnen dargelegt wird, kann man aus den c_i eine normierte Größe $\sum_n |\langle 0|L_x|n\rangle|^2/(E_n - E_0)$ (n Elektronenzustände des Moleküls, L Bahndrehimpuls der Elektronen) gewinnen, die für verschiedene Moleküle etwa proportional dem Quadrat des Kernabstandes r sein müßte. In Fig. 9 sind die Wurzeln aus den aus den c_i berechneten Werten $\sum_n |\langle 0|L_x|n\rangle|^2/(E_n - E_0)$ gegen r aufgetragen, sie enthält die Werte aus Fig. 1 in [3], außerdem den von WHITE nicht benutzten Wert c_{Li} von LiF und die LiCl-Werte von [5]. Nach der einfachsten Theorie[3] sollten alle Punkte auf *einer* Gerade liegen. In Wirklichkeit gibt es zwei Gruppen von Werten, die obere entspricht den c's der Metallatome, die untere denjenigen der Alkaliatome im Molekül. Die eingezeichneten Geraden sind die statistisch besten Geraden durch den Nullpunkt und die jeweilige Gruppe von Punkten. Eine genaue Theorie müßte sowohl den Unterschied zwischen Halogenatom und Alkaliatom im Molekül als auch die offensichtlichen Abweichungen von der Geraden erklären, die glatte Kurven durch die Punktegruppen zeigen würden. Doch sind dazu wohl zunächst noch mehr und genauere Messungen nötig.

VII. Doppelquantenübergänge und Hochfrequenz-STARK-Effekt

Diese beiden Erscheinungen hängen eng zusammen und sollen daher gemeinsam behandelt werden. Doppelquantenübergänge sind seit langem bekannt[2, 8, 15–19]. Es sind Übergänge, bei denen zwei Quanten auf einmal absorbiert oder emittiert werden. An die Stelle der BOHRschen Frequenzbedingung $\Delta W = h\nu$ tritt jetzt die Bedingung $\Delta W = h(\nu_1 + \nu_2)$. Man kann zwei verschiedene Frequenzen ν_1 und ν_2[15] oder aber nur eine Frequenz $\nu = \nu_1 = \nu_2 = \Delta W/2h$ einstrahlen. Der letztere Fall ist hier stets angenommen, doch ist die Erweiterung auf den Allgemeinfall trivial. Der Übergang geht über einen Zwischenzustand, der jedoch nur „virtuell" ist. Der HF-STARK-Effekt wurde bisher noch nicht beobachtet und war auch nach den vorhandenen Theorien der Übergänge[8, 10] nicht zu erwarten*.

Experimentelles. Wie in Abschnitt IV ausgeführt, sind die in dieser Arbeit gemessenen Übergänge zwischen Hyperfeinstrukturtermen eines festen Rotationszustandes eigentlich verboten und werden nur durch

* Vgl. jedoch Fußnote 5 auf S. 601.

[15] GRABNER, L., u. V. HUGHES: Phys. Rev. **82**, 56 (1951).

[16] KUSCH, P.: Phys. Rev. **93**, 1022 (1954).

[17] BRAUNSTEIN, R., u. J. W. TRISCHKA: Phys. Rev. **98**, 1092 (1955).

[18] SALWEN, H.: Phys. Rev. **99**, 1274 (1955).

[19] KUSCH, P.: Phys. Rev. **101**, 627 (1956).

ein elektrisches Gleichfeld zu „erlaubten" gemacht. Als Doppelquantenübergänge sind sie dagegen erlaubt, und man konnte erwarten, daß man mit ihnen die Linien frei von jedem STARK-Effekt messen könnte. Daher wurde bei jeder Linie nach dem zugehörigen Doppelquantenübergang, kenntlich durch die Resonanzfrequenz $\Delta W/2h$ gesucht. Er konnte zu jeder im STARK-Effekt gemessenen Linie (außer der Linie H, Tabelle 1, bei der die vorhandene HF-Spannung nicht ausreichte) gefunden werden. Die unten folgende Theorie ließ erwarten, daß für diese Übergänge die optimale HF-Feldstärke $2\sqrt{2} = 2{,}83$mal so groß sein mußte wie $\sqrt{E_- E_{\sim\,\mathrm{opt}}}$ bei STARK-Effektübergängen, gefunden wurde ein Faktor $3 \pm 20\%$. Die Linienform stimmte mit der Linienform der Einquantenübergänge überein, wobei jedoch alle Frequenzen, d.h. auch die Halbwertsbreite zu halbieren sind. Dies verlangt auch die Theorie, wie unten gezeigt wird*.

Gleich zu Beginn der Untersuchungen am KF wurde festgestellt, daß die Lage der Linien etwas von der HF-Feldstärke abhing. Ein apparativer Gleichrichtereffekt konnte ausgeschlossen werden. Diese Verschiebung war quadratisch und zwar so, daß, wenn die STARK-Effektverschiebung durch das Gleichfeld γE_-^2 betrug, eine zusätzliche HF-STARK-Effektverschiebung $\gamma E_{\sim\,\mathrm{eff}}^2$ auftrat mit gleichem γ. Dabei hat γ z.B. für die Linie C (Tabelle 1) die Größe 90 Hz/(V/cm)^2; das bedeutet einige kHz Verschiebung für die verwendeten HF-Feldstärken von einigen V/cm. Die Meßgenauigkeit war allerdings etwas begrenzt dadurch, daß die Übergangswahrscheinlichkeit mit einer $\sin^2$-Funktion von $E_\sim$ abhängt und bei hohem $E_\sim$ Verbreiterung der Linien auftritt. (Es scheint jedoch, daß die Verschiebung bei sehr großem $E_\sim$ schwächer als quadratisch ansteigt.) Der Effekt trat in derselben Form auch bei Doppelquantenübergängen auf. Es wurden daraufhin alle gemessenen Linien mit $\gamma E_{\sim\,\mathrm{eff}}^2$ auf $E_\sim = 0$ korrigiert. Die beste Evidenz, daß die Korrektur richtig ist, ergibt neben der Theorie eine Auswertung wie in Fig. 7: Berechnet man ν_0, die Frequenz der Linie für $E_\sim = 0$ und $E_- = 0$ einerseits aus Werten, die bei großem E_-, daher kleinem $E_\sim$ gemessen wurde, andererseits aus Werten bei $E_- \lesssim E_\sim$, die jedoch wie angegeben korrigiert wurden, so ergibt sich fast genau der gleiche Wert.

Theorie. Die Theorie der „erlaubten" einquantigen Resonanzübergänge ist sehr genau bekannt[10,20,21,22] und ergibt keinen Effekt der beobachteten Art. Vielmehr ist dies eine Eigentümlichkeit von Übergängen, die erst in der zweiten Näherung erlaubt sind, sei es im STARK-

* Genauere Messungen zum Vergleich der Theorie mit dem Experiment sollen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

[20] BLOCH, F., u. A. SIEGERT: Phys. Rev. **57**, 522 (1940).

[21] TORREY, H.C.: Phys. Rev. **59**, 293 (1941).

[22] AUTLER, S.H., u. C.H. TOWNES: Phys. Rev. **100**, 703 (1955).

Effekt oder als Doppelquantenübergang. Die Theorie der Doppelquantenübergänge wurde zuerst von HUGHES und GRABNER[8] in der Form einer zeitabhängigen Störungsrechnung angegeben, bei der die Resonanzfrequenz als die Frequenz erscheint, bei der die erste nicht verschwindende Näherung der Übergangswahrscheinlichkeit* P_{ba} (die bei der Störungsrechnung $\ll 1$ vorausgesetzt ist) unendlich wird. Es ist klar, daß ein solches Verfahren im allgemeinen nur die angenäherte Resonanzfrequenz ergibt, insbesondere, wenn man unter Verhältnissen arbeitet, wo $P_{ba} \approx 1$ ist. Das im folgenden gegebene Rechenverfahren ergibt dagegen in einer guten Näherung den wirklichen Verlauf von P_{ba} mit der Zeit, und es bleibt auch, wie es sein muß, $P_{ba} \leqq 1$. Zugleich wird gezeigt, daß die Linienform der Doppelquantenübergänge und der STARK-Effektübergänge gleich derjenigen erlaubter Übergänge[10] ist**.

Wir betrachten dazu folgendes Problem: Ein quantenmechanisches System (zweiatomiges Molekül) habe eine Reihe von Energiezuständen der Energie W_j, die durch irgendeine Zusatzenergie (z.B. Quadrupolwechselwirkung) aufgespalten seien. Die Energien der aufgespaltenen Terme seien $W_{j\varrho}$, die Aufspaltung $W_{j\varrho} - W_{j\sigma}$ sei klein gegen die Energieunterschiede der Gruppen $W_j - W_k$. Das System werde einer zeitlich periodischen Störung unterworfen, deren Matrixelemente nur Zustände mit um ± 1 verschiedenem j verbinden, wie z.B. der elektrischen Störung $\boldsymbol{\mu E}(t)$. Die Ψ-Funktion werde in der üblichen Weise nach zeitunabhängigen Eigenfunktionen entwickelt: $\Psi = \sum_k a_k(t)\, \psi_k$ mit $H^0 \psi_k = W_k \psi_k$. Aus der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar\, \partial\Psi/\partial t = \left(H^0 + H'(t)\right) \Psi \tag{3}$$

ergeben sich dann die Gleichungen

$$i\hbar\, \dot{a}_k = W_k a_k + \sum_n \langle k | H' | n \rangle\, a_n. \tag{3a}$$

---

* Als Übergangswahrscheinlichkeit wird in diesem Zusammenhang stets die Wahrscheinlichkeit (abhängig von der Zeit) bezeichnet, das Teilchen im Zustand a zu finden, nachdem es am Anfang im Zustand b war, also *nicht* die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit.

** Die elegante Theorie von SALWEN[18] für magnetische Mehrquantenübergänge nimmt Bezug auf die Form des magnetischen Störoperators, der die Übergänge erzeugt, und ist daher nicht auf den vorliegenden Fall übertragbar. — Die von MARPLE[5] angegebene Theorie des vorliegenden Falles der Doppelquantenübergänge und des HF-STARK-Effektes hat zwei Nachteile: erstens erscheint die Resonanz wiederum als Nullstelle eines Resonanznenners, zweitens werden die Eigenfunktionen aus einer adiabatischen Störungsrechnung benutzt in einem Fall, wo es gerade um Resonanzphänomene geht.

Dies schreibt sich in Matrizenform unter Weglassen der Vektoren $(a_1, a_2 \ldots)$ und mit der besonderen Form der Störung H'

$$i\hbar \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} = \begin{pmatrix} H_1^0 & & \\ & H_2^0 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & H'_{12} & \\ H'_{21} & 0 & H'_{23} \\ & & \ddots \end{pmatrix}, \tag{3b}$$

wo H_j^0 mit den Elementen $H^0_{j\varrho} = W_{j\varrho}$ (diagonal) und $H'_{jk} = H'_{jk\varrho\sigma}$ noch Untermatrizen sind. In unserem Spezialfall ist $H'_{jk\varrho\sigma} = \mu(\vec{E}_- + \vec{E}_\sim \cos\omega t)\langle j\varrho|\vec{P}|k\sigma\rangle$, wo $\vec{P}$ der Dipoloperator ist. Die obige Gl. (3b) wird nun einer unitären zeitabhängigen VAN VLECK-Transformation [23] unterworfen, derart, daß bis zur zweiten Näherung in μ, H' nur noch in den Stufen auftritt. [μ soll als formaler Entwicklungsparameter genommen werden, klein ist in Wirklichkeit $\mu(E_- + E_\sim)/(W_j - W_k)$.] Damit ist

$$U_{ik} = 1 + \mu U_{ik}^{(1)} + \mu^2 U_{ik}^{(2)} + 0(\mu^3) \tag{4}$$

mit

$$U_{ik}^{(1)} = \begin{cases} H'_{ik}/(W_k - W_i) & \text{für} \quad i \neq \varkappa \\ 0 & \text{für} \quad i = \varkappa \end{cases} \tag{5a}$$

und

$$U_{ik}^{(2)} = \begin{cases} (H' U^{(1)})_{ik}/(W_k - W_i) & \text{für} \quad i \neq \varkappa \\ 0 & \text{für} \quad i = \varkappa, \end{cases} \quad \text{also} = 0. \tag{5b}$$

Man erhält auf der rechten Seite von (3b)

$$\begin{pmatrix} H_1^0 & & \\ & H_2^0 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} + \mu^2 \begin{pmatrix} H_1^{(2)} & & \\ & H_2^{(2)} & \\ & & \ddots \end{pmatrix} + 0(\mu^3) \tag{6}$$

mit

$$H_i^{(2)} = \sum_k H'_{ik} H'_{ki}/(W_k - W_i). \tag{7}$$

Die linke Seite gibt $U^\dagger \frac{\partial}{\partial t} U = \frac{\partial}{\partial t} + U^\dagger \dot{U}$ mit $\dot{U} = \mu \dot{U}^{(1)} + 0(\mu^3)$. Wegen

$$U^\dagger = 1 - \mu U^{(1)} - \mu^2 (U^{(1)})^2 + 0(\mu^3)$$

ist

$$U^\dagger \dot{U} = \mu \dot{U}^{(1)} - \mu^2 U^{(1)} \dot{U}^{(1)} + 0(\mu^3)$$

oder

$$(U^\dagger \dot{U})_{ik} = \mu \dot{H}'_{ik}/(W_k - W_i) - \mu^2 \sum_m H'_{im} \dot{H}'_{mk}/(W_m - W_i)(W_k - W_m). \tag{8}$$

---

[23] KEMBLE, I.C.: Fundamental Principles of Quantum Mechanics, S. 394. New York 1937.

Die Gl. (3b) erhält also die Form

$$i\hbar\begin{pmatrix}1 & & \\ & 1 & \\ & & \ddots\end{pmatrix}\frac{\partial}{\partial t}=\begin{pmatrix}H_1^0 & & \\ & H_2^0 & \\ & & \ddots\end{pmatrix}+\mu^2\begin{pmatrix}H_1^{(2)} & & \\ & H_2^{(2)} & \\ & & \ddots\end{pmatrix}-$$
$$-\mu\begin{pmatrix}0 & \dfrac{\dot{H}'_{12}}{(W_2-W_1)} & \\ \dfrac{\dot{H}'_{21}}{(W_1-W_2)} & 0 & \\ & & \ddots\end{pmatrix}+\mu^2\begin{pmatrix}\dfrac{H'_{12}\dot{H}'_{21}}{(W_1-W_2)^2} & 0 & \\ 0 & \ddots & \\ & & \end{pmatrix}+0(\mu^3). \qquad (9)$$

Die Terme der rechten Seite haben die folgenden Größenordnungen. (Die Werte gelten ungefähr für KF; es sind durch h dividierte Energien, also Frequenzen angegeben): H^0 hat die Größenordnung der Rotationskonstanten $B\approx 10\,\mathrm{GHz}$, $H^{(2)}$ hat bei etwa optimaler HF-Einstrahlung und schwachem Gleichfeld ($\mu E\approx 10\,\mathrm{MHz}$) die Größenordnung 10 kHz. Der dritte Term ist etwa $\mu E\omega/B\approx 10\,\mathrm{kHz}$, er ist nichtdiagonal und ergibt diagonalisiert einen Beitrag von $\approx 10\,\mathrm{Hz}$, der vierte $\mu^2E^2\omega/B^2\approx 10\,\mathrm{Hz}$. Die Terme mit μ^3 haben höchstens die Größenordnung $\mu^3E^3/B^2\approx 10\,\mathrm{Hz}$. Vernachlässigt man den dritten und vierten Term und alle höheren, so bleibt eine Gleichung, deren Stufen sich separieren lassen, nämlich

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}=H^0_{j\varrho}+\mu^2\sum_{\pm}\frac{(H'_{jj\pm1}H'_{j\pm1j})_{\varrho\sigma}}{W_{j\pm1}-W_j}. \qquad (10)$$

Die Gleichung ist also bis auf zeitabhängige und zeitunabhängige Glieder der Größenordnung 10 Hz richtig. Man erhält somit für die transformierten Amplitudenfunktionen Differentialgleichungen, die genau denen der Einquantenübergänge entsprechen.

Statt der Termenergien $H^0_{j\varrho}$ muß man allerdings

$$H^*_{j\varrho}=H^0_{j\varrho}+\mu^2(\vec{E}_-+\vec{E}_\sim\cos\omega t)\times$$
$$\times\sum_{\pm}\sum_{\lambda}\frac{\langle j\varrho|\vec{P}|j\pm1\,\lambda\rangle\langle j\pm1\,\lambda|\vec{P}|j\varrho\rangle}{W_{j\pm1}-W_j}(\vec{E}_-+\vec{E}_\sim\cos\omega t) \qquad (11)$$

setzen*, als Matrixelement des Übergangs hat man

$$H^*_{j\varrho\sigma}=\mu^2(\vec{E}_-+\vec{E}_\sim\cos\omega t)\times$$
$$\times\sum_{\pm}\sum_{\lambda}\frac{\langle j\varrho|\vec{P}|j\pm1\,\lambda\rangle\langle j\pm1\,\lambda|\vec{P}|j\sigma\rangle}{W_{j\pm1}-W_j}(\vec{E}_-+\vec{E}_\sim\cos\omega t) \qquad (12)$$

zu nehmen.

Im folgenden soll für den Fall $E_\sim$ parallel zu E_- („π-Einstrahlung") weitergerechnet werden, da die Formeln sonst unübersichtlich werden

* Vektorprodukte: $(\vec{E}\,\vec{P})(\vec{P}\,\vec{E})$; so auch unten.

und dieser Fall auch experimentell der allein wichtige ist (vgl. Abschnitt V). Es ist dann

$$H^*_{j\varrho} = H^0_{j\varrho} + \mu^2(E^2_{\sim} + E^2_{\sim}/2 + 2E_-E_{\sim}\cos\omega t + E^2_{\sim}/2\cos\omega t) \times \\ \times \sum_{\pm}\sum_{\lambda} |\langle \| \rangle|^2/(W_{j\pm 1} - W_j) \Big\} \quad (13)$$

(in der Summe lauter Matrixelemente von $\boldsymbol{P}_z$) und

$$H^*_{j\varrho\sigma} = (E^2_- + E^2_{\sim}/2 + 2E_-E_{\sim}\cos\omega t + E^2_{\sim}/2\cos\omega t) \times \\ \times \sum_{\pm}\sum_{\lambda} \langle \| \rangle\langle \| \rangle/(W_{j\pm 1} - W_j)\,. \Big\} \quad (14)$$

Nun kann man nach TORREY[21] die zeitabhängigen Diagonalterme vernachlässigen; in Weiterführung seiner Rechnungen folgt, daß die dadurch hervorgerufene Linienverschiebung die Größenordnung des Produktes aus Halbwertsbreite der Linie, zeitabhängigem Diagonalterm und $1/\omega$ hat, hier etwa 10 Hz. Andererseits geben die zeitunabhängigen Nichtdiagonalterme höchstens Verschiebungen der Größenordnung $(\mu^2E^2/B)^2 \cdot 1/(W_\varrho - W_\sigma)$, d.h. auch von der Größenordnung 10 Hz. Man erhält also endlich

$$H^*_{j\varrho} = H^0_{j\varrho} + \mu^2(E^2_- + E^2_{\sim}/2)\sum_{\pm}\sum_{\lambda} 1/(W_{j\pm 1} - W_j)\,|\langle j\varrho\,|\boldsymbol{P}_z|\,j \pm 1\,\lambda\rangle|^2 \quad (15)$$

$$H^*_{j\varrho\sigma} = \mu^2(2E_-E_{\sim}\cos\omega t + E^2_{\sim}/2\cdot\cos 2\omega t) \times \\ \times \sum_{\pm}\sum_{\lambda} 1/(W_{j\pm 1} - W_j)\cdot\langle j\varrho\,|\boldsymbol{P}_z|\,j \pm 1\,\lambda\rangle\,\langle j \pm 1\,\lambda\,|\boldsymbol{P}_z|\,j\sigma\rangle\,. \Big\} \quad (16)$$

Dieses sind die Gleichungen eines Systems von Eigenzuständen (den mit U transformierten Zuständen) zwischen denen die Störung $H^*_{j\varrho\sigma}$ Einquantenübergänge induziert; im transformierten System werden dabei zugleich die Frequenzen ω und 2ω mit verschiedenen Amplituden „eingestrahlt". Wenn eine der beiden Frequenzen in Resonanz, d.h. gleich $(H^*_{j\varrho} - H^*_{j\varrho})/h$ ist, stört dabei die zweite, welche dann weit außerhalb der Resonanz liegt, nur sehr wenig. Das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit, damit die wirkliche Linienlage, wird, wie man nach RAMSEY[24] ausrechnet, höchstens um 10 Hz verschoben. Je nachdem, ob man ω oder 2ω in Resonanz bringt, hat man im nichttransformierten System Ein- oder Zweiquantenübergänge. Die Linienform ist nach der RABIschen Formel[10] gegeben durch

$$P_{\varrho\sigma} = \frac{M^2}{(H^*_{j\varrho} - H^*_{j\sigma} - 2\omega)^2 + M^2}\sin^2 t/2\sqrt{(H^*_{j\varrho} - H^*_{j\sigma} - 2\omega)^2 + M^2}, \quad (17)$$

wo für Zweiquantenübergänge

$$M = \mu^2E^2_{\sim}/2\cdot\sum_{\pm}\sum_{\lambda} 1/(W_{j\pm 1} - W_j)\,\langle j\varrho\,|\boldsymbol{P}_z|\,j \pm 1\,\lambda\rangle\,\langle j \pm 1\,\lambda\,|\boldsymbol{P}_z|\,j\sigma\rangle$$

[24] RAMSEY, N.F.: Molecular Beams, S. 122. Oxford 1956.

ist. Für Einquantenübergänge im STARK-Effekt ist 2ω durch ω und $E_{\sim}^2/2$ in M durch $2E_{-}E_{\sim}$ zu ersetzen.

Die Lage der Resonanz ist, wie man sieht, nicht nur durch den normalen STARK-Effekt $\sim E_{-}^2$ verschoben, sondern es tritt eine zusätzliche Linienverschiebung $\sim E_{\sim}^2/2 = E_{\sim\,\mathrm{eff}}^2$ auf, die oben Hochfrequenz-STARK-Effekt genannt wurde. Dieser Effekt wurde aber gerade beobachtet.

Für die optimale HF-Feldstärke bei Ein- und Zweiquantenübergängen muß der wirksame Anteil von $H_{j\varrho\sigma}^{*}$ jeweils gleich groß sein, also $E_{\sim\,\mathrm{eff\,opt}}^2$ für Zweiquantenübergänge $= 2\,|\overline{2E_{-}E_{\sim\,\mathrm{eff\,opt}}}$ für Einquantenübergänge. Dies entspricht ebenfalls der Beobachtung.

Die oben skizzierte Theorie erklärt also in erster Näherung den HF-STARK-Effekt, der in einem typischen Fall (z.B. Linie C, Tabelle 1 bei $E_{\sim} \approx 7\,V_{\mathrm{eff}}/\mathrm{cm}$) eine Linienverschiebung von etwa 10^{-3} der Übergangsfrequenz ergibt. Kleinere Verschiebungen, die in dieser Näherung noch vernachlässigt sind, werden etwa 10^{-6} der Übergangsfrequenz ausmachen.

Um ein Beispiel zu haben, wie sich die vielen Vernachlässigungen von Termen, die eine Verschiebung von ≈ 10 Hz ausmachen können, gemeinsam auswirken, kann man einen Modellfall noch genauer rechnen. Es ist dies das (3) entsprechende Gleichungssystem, angewandt auf den Vektor (a, b, c)

$$i\hbar \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} = \begin{pmatrix} \omega_a & & \\ & \omega_b & \\ & & \omega_c \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha e^{i\omega t} \\ 0 & 0 & \beta e^{-i\omega t} \\ \alpha e^{-i\omega t} & \beta e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix} \tag{18}$$

mit $\omega_a = W_a/\hbar$ usw., $\alpha\hbar = \langle a\,|\mu E|\,b\rangle$ usw., wo nach der Übergangswahrscheinlichkeit P_{ba} gefragt wird. Gegenüber den wirklichen Verhältnissen bei einem System von drei Termen ist hier noch $\cos\omega t$ durch $e^{\pm i\omega t}$ ersetzt*. Hierbei ergibt nur die obige Vorzeichenwahl Doppelquantenübergänge. Die Lösung mit dem Ansatz $a = e^{i\lambda t}\,e^{-i\omega_a t}$ usw. ergibt eine Gleichung dritten Grades für λ. Falls $\omega_c \gg \omega_a, \omega_b, \alpha, \beta, \omega$, kann man diese nach $1/\varepsilon = 1/(\omega_c - \omega_a - \omega)$ entwickeln und dann mit dem Ansatz $a = \sum_{1,k}^{5} a_k\, e^{i\lambda_k t}\, e^{-i\omega_a t}$ $P_{ba} = a a^{*}$ ausrechnen. Mit $\delta = \omega_a - \omega_b - 2\omega$, $\gamma^2 = \alpha^2 + \beta^2$ erhält man, wenn man noch berücksichtigt, daß in der Nähe der Resonanz $\delta = 0\,(\alpha^2/\varepsilon^2)$ ist,

$$\left.\begin{aligned} P_{bc} = {} & \frac{\dfrac{4\alpha^2\beta^2}{\varepsilon^2}}{\left(\delta + \dfrac{\alpha^2-\beta^2}{\varepsilon}\right)^2 + 4\,\dfrac{\alpha^2\beta^2}{\varepsilon^2} + 0\left(\dfrac{\alpha^6}{\varepsilon^4}\right)} \times \\ & \times \sin^2 \frac{t}{2} \sqrt{\left(\delta + \frac{\alpha^2-\beta^2}{\varepsilon}\right)^2 + \text{usw.}} \cdot \left(1 + 0\left(\frac{\alpha^2}{\varepsilon^2}\right)\right). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

* Ohne diese Ersetzung kommt man nur mit recht komplizierten Kettenbruchmethoden zum Ziel, vgl. [22].

α/ε hat die Größenordnung $\mu E/B$, im Beispiel 10^{-3}. Man sieht, daß zum mindesten in diesem Sonderfall die nächste zu berücksichtigende Näherung nicht nur 10^{-3}, sondern sogar 10^{-6}mal kleinere Verschiebungen als der HF-STARK-Effekt ergibt. Die Vernachlässigung $\cos\omega t \to e^{i\omega t}$ ergibt allerdings auch hier einen Fehler von 10^{-3} der Linienbreite.

Ich danke Herrn Professor Dr. W. PAUL für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes förderndes Interesse, Herrn Dr. H. G. BENNEWITZ und Herrn Dr. H. STEINWEDEL für viele wertvolle Diskussionen, Fräulein D. KEMPER für unermüdliche Hilfe bei den Messungen.

Die deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit dankenswerterweise durch Bereitstellung von Geräten. Der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, sei für die Anfertigung der C-Feld-Platten gedankt.

Anhang I

Entkopplung beim Übergang vom sehr schwachen zum schwachen elektrischen Feld

Die Termlagen in diesem Entkopplungsgebiet lassen sich nach einem naheliegenden Verfahren wie folgt berechnen: Im $(J, I_1, I_2, F_1, m_{F_1}, m_2)$-Schema hat für ein bestimmtes F_1 und $M = m_{F_1} + m_2$ die Energiematrix die Form

J F_1		...	$J\pm1$ $F_1\pm1$	
m_{F_1} $m_2=+\frac{1}{2}$	$m_{F_1}+1$ $m_2=-\frac{1}{2}$	...	m_{F_1} $m_2=+\frac{1}{2}$	$m_{F_1}+1$ $m_2=-\frac{1}{2}$
$W_0 + g/2\, m_{F_1} c_2$	$b c_2$	...	λx	0
$b c_2$	$W_0 - g/2\,(m_{F_1}+1)\, c_2$	...	0	λy

Hier ist $W_0 = W_{\text{rot}} + W_Q + W_{c_1}$, $b = g/2\ \sqrt{(F_1 - m_{F_1})(F_1 + m_{F_1} + 1)}$, $g = \{F_1(F_1+1) + J(J+1) - I_1(I_1+1)\}/2F_1(F_1+1)$, $\lambda = \mu E$; x und y stehen für mehrere Matrixelemente des Dipoloperators $\boldsymbol{P}_z$. Der Einfachheit halber sei $c_3 = 0$ gesetzt. Durch die übliche, der Störungsrechnung zugrunde liegende unitäre Transformation kann man nun die Matrix $W_0 + P_z$ in der zweiten Näherung diagonalisieren, wobei man die Form

J F_1		...	$J\pm1$ $F_1\pm1$	
$m_2=+\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$	...	$m_2=+\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$
$W_0 + g/2\, m_{F_1} c_2 + a_1 \lambda^2/B$	$b c_2$	...	0	0
$b c_2$	$W_0 - g/2\,(m_{F_1}+1) c_2 + a_2 \lambda^2/B$	...	0	0

erhält. Dabei sind jetzt innerhalb und außerhalb der 2×2-Matrix Glieder $\lambda^2 c_2/B^2$, außerhalb auch Glieder λ^3/B^2, $\lambda c_2/B$ und alle höheren

weggelassen*. Die Diagonalisierung der angegebenen Untermatrix liefert den Energieverlauf im Entkopplungsgebiet. Wegen $I_2 = \frac{1}{2}$ erhält man nur quadratische Gleichungen. Das Verfahren ist auch auf die Entkopplung zwischen schwachem und starkem Feld anwendbar und liefert die Ergebnisse von FANO[9] in dessen Sonderfall $\alpha^2 = \mu^2 E^2/B^2 \ll 1$ ([9], Abschnitt V) auf einfachere aber weniger allgemeine Art.

Da der Fall $I_1 = \frac{3}{2}$ häufig vorkommt, sind im folgenden die Termlagen für einige Fälle angegeben, die bei den beobachtbaren Übergängen vorkommen. W ist zu W_0 zu addieren:

$J = 1$ Normierung: $w = W \cdot 30/c_2$, $e = \mu^2 E^2/100\,B \cdot 30/c_2$

$F_1 = \frac{3}{2}$ $M = 1$ $w = -2 \pm \sqrt{64 - 32e + 16e^2}$ für $F = \frac{2}{1}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{3}{2}\ \pm\frac{1}{2}$

$F_1 = \frac{5}{2}$ $M = 1$ $w = -3 + \frac{5}{2}e \pm \sqrt{324 + 18e + \frac{9}{4}e^2}$ für $F = \frac{3}{2}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{1}{2}\ \pm\frac{3}{2}$

$F_1 = \frac{5}{2}$ $M = 2$ $w = -3 - 2e \pm \sqrt{324 + 72e + 9e^2}$ für $F = \frac{3}{2}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{3}{2}\ \pm\frac{5}{2}$

$J = 2$ Normierung: $w = W \cdot 70/c_2$, $e = \mu^2 E^2/(12 \cdot 49 \cdot B) \cdot 70/c_2$

$F_1 = \frac{5}{2}$ $M = 1$ $w = -11 + \frac{5}{2}e \pm \sqrt{66^2 + 66e + \frac{9}{4}e^2}$ für $F = \frac{3}{2}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{1}{2}\ \pm\frac{3}{2}$

$F_1 = \frac{5}{2}$ $M = 2$ $w = -11 - 2e \pm \sqrt{66^2 + 264e + 9e^2}$ für $F = \frac{3}{2}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{3}{2}\ \pm\frac{5}{2}$

$F_1 = \frac{7}{2}$ $M = 1$ $w = -10 + 8e \pm \sqrt{6400 + 80e + 4e^2}$ für $F = \frac{4}{3}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{1}{2}\ \pm\frac{3}{2}$

$F_1 = \frac{7}{2}$ $M = 2$ $w = -10 + 2e \pm \sqrt{6400 + 320e + 16e^2}$ für $F = \frac{4}{3}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{3}{2}\ \pm\frac{5}{2}$

$J = 3$ Normierung: $w = W \cdot 105/c_2$, $e = \mu^2 E^2/(36 \cdot 2100\,B) \cdot 105/c_2$

$F_1 = \frac{3}{2}$ $M = 1$ $w = -42 \pm 168\sqrt{1 + 3e + 9e^2}$ für $F = \frac{2}{1}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{1}{2}\ \pm\frac{3}{2}$

$F_1 = \frac{7}{2}$ $M = 1$ $w = -20 + 400e \pm 20\sqrt{64 + 20e + 25e^2}$ für $F = \frac{4}{3}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{1}{2}\ \pm\frac{3}{2}$

$F_1 = \frac{7}{2}$ $M = 2$ $w = -20 + 100e \pm 20\sqrt{64 + 80e + 100e^2}$ für $F = \frac{4}{3}$ bzw. $m_{F_1} = \pm\frac{3}{2}\ \pm\frac{5}{2}$

Die oberen F- und m_{F_1}-Werte beziehen sich auf das positive Vorzeichen der Wurzel, die unteren auf das negative. Für alle Terme mit $M = 0$ oder $M = F_1 + \frac{1}{2}$ ist die Energieformel im schwachen und sehr schwachen Feld (bis auf den c_3-Term) die gleiche.

Ähnlich einfach lassen sich die Matrixelemente für die Übergänge berechnen. Bezeichnet man mit $W_{m_{F_1}}$ die Energie eines Terms im schwachen Feld, mit $W_{m_{F_1}}$ die oben ausgerechnete Energie desselben Terms im Zwischengebiet, mit $M_{m_{F_1} \to m'_{F_1}}$ das Matrixelement des Übergangs $m_{F_1} \to m'_{F_1}$ und mit b die oben angegebene Konstante, und kennzeichnet mit dem Strich $'$ den unteren Term des Übergangs und mit dem Stern * den in den oben angegebenen Matrizen neben m_{F_1} auftretenden zweiten Wert $m_{F_1} + 1$ oder $m_{F_1} - 1$, so erhält man für das Matrixelement des

* Für KF bei $E_- \approx 60$ V/cm ist in Frequenzen gemessen $\lambda c_2/B = 10$ Hz, $\lambda^3/B^2 = 10$ Hz, $\lambda^2 c_2/B^2 = 10^{-2}$ Hz gegen $c_2 \approx 10$ kHz und $\lambda^2/B \approx 10$ kHz.

Übergangs im Zwischengebiet:

$$M_{\bar{m}_{F_1}\to\bar{m}'_{F_1}} = M_{m_{F_1}\to m'_{F_1}} \cdot \frac{b}{\sqrt{(W_{\bar{m}_{F_1}} - W_{m_{F_1}})^2 + b^2}} \cdot \frac{b'}{\sqrt{(W_{m'_{F_1}} - W_{\bar{m}'_{F_1}})^2 + b'^2}} +$$
$$+ M_{m^*_{F_1}\to m^{*\prime}_{F_1}} \cdot \frac{b}{\sqrt{(W_{\bar{m}_{F_1}} - W_{m^*_{F_1}})^2 + b^2}} \cdot \frac{b'}{\sqrt{(W_{m^{*\prime}_{F_1}} - W_{\bar{m}'_{F_1}})^2 + b'^2}} .$$

Anhang II

Matrixelemente von STARK-*Effektübergängen* $\Delta M = 0$

a) Im *schwachen* Feld, für $I_1 = \frac{3}{2}$, unabhängig von I_2, m_2: Zu multiplizieren mit $2\mu^2 E_- E_\sim / B$:

J	F_1	m_{F_1}	Linie*	Wert
1	$1/2 \to 3/2$	1/2	C	$\sqrt{5}/100$
	$1/2 \to 5/2$	1/2	A	$3\sqrt{5}/100$
	$3/2 \to 5/2$	3/2	B	$3\sqrt{6}/100$
2	$1/2 \to 3/2$	1/2	E	1/60
	$1/2 \to 5/2$	1/2	D	$\sqrt{21}/420$
	$5/2 \to 7/2$	3/2	F	$3\sqrt{5}/490$

* Siehe Tabelle 1.

b) Im *sehr schwachen* Feld, für $I_2 = \frac{1}{2}$, unabhängig von J und I_1: Zu multiplizieren mit dem Matrixelement des zugehörigen Übergangs $F_1 \to F'_1$, $m_{F_1} = \frac{1}{2} \to \frac{1}{2}$ im schwachen Feld:

F_1	F	M	Wert
$1/2 \to 3/2$	$1 \to 1$	1	1/2
	$1 \to 2$	1	$\sqrt{3}/2$
$1/2 \to 5/2$	$1 \to 2$	1	$\sqrt{3}/3$
	$1 \to 3$	1	$\sqrt{2/3}$
$3/2 \to 5/2$	$1 \to 2$	1	$7\sqrt{3}/6$
	$1 \to 3$	1	$\sqrt{2}/3$
	$2 \to 2$	1	1/2
	$2 \to 2$	2	1
	$2 \to 3$	1	$\sqrt{2}$
	$2 \to 3$	2	$\sqrt{5}$
$3/2 \to 7/2$	$1 \to 3$	1	$\sqrt{2/3}$
	$2 \to 3$	1	$\sqrt{2}/6$
	$2 \to 3$	2	$\sqrt{5}/6$
	$2 \to 4$	1	$\sqrt{5/6}$
	$2 \to 4$	2	$\sqrt{5/12}$

Für die $M = 0 \to 0$ Übergänge sind diese Matrixelemente gleich 0 oder 1 nach den Auswahlregeln des Anhangs III.

Anhang III

Zusätzliche Auswahlregeln für $M=0\to 0$ Übergänge

Bezeichnet man mit $\langle a| = \langle F_1, m_{F_1} = -\frac{1}{2}, m_2 = +\frac{1}{2}|$ und $\langle b| = \langle F_1, m_{F_1} = \frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}|$ die beiden im schwachen Feld zu $M = m_{F_1} + m_2 = 0$ gehörige Eigenfunktionen nullter Näherung, so hat man wegen der c_2-Wechselwirkung als Eigenfunktionen erster Näherung im schwachen Feld für $M=0$ ([8] „case b") die symmetrische (s) und die antisymmetrische (a) Kombination $1/\sqrt{2}\,(\langle a| \pm \langle b|)$ zu nehmen. Im sehr schwachen Feld ergibt die Entwicklung der Eigenfunktionen $\langle F_1, F = F_1 \pm \frac{1}{2}, M = 0| = 1/\sqrt{2}\,(\langle a| \pm \langle b|)$ dieselben Kombinationen. Das Matrixelement für einen Einquantenübergang mit $E_\sim$ parallel zu E_- lautet also $\frac{1}{2}\langle a \pm b\,|\boldsymbol{P}_z|\,a' \pm b'\rangle = \frac{1}{2}[\langle a\,|\boldsymbol{P}_z|\,a'\rangle \pm (\pm)\langle b\,|\boldsymbol{P}_z|\,b'\rangle.]$ Nun ist für $\Delta F_1 = 0$ das Element $\langle m_{F_1}|\boldsymbol{P}_z|\,m_{F_1}\rangle$ vom Vorzeichen von m_{F_1} abhängig[25], d.h. $\langle a\,|\boldsymbol{P}_z|\,a'\rangle = -\langle b\,|\boldsymbol{P}_z|\,b'\rangle$, für $\Delta F_1 = 1$ nicht, d.h. $\langle a\,|\boldsymbol{P}_z|\,a\rangle = \langle b\,|\boldsymbol{P}_z|\,b'\rangle$. Daraus folgt, daß nur die Übergänge

$$\Delta F_1 = 0, \quad \Delta F = \pm 1 \quad \text{bzw.} \quad a \leftrightarrow s$$
$$\Delta F_1 = \pm 1, \quad \Delta F = 0 \quad \text{bzw.} \quad a \leftrightarrow a \text{ und } s \leftrightarrow s$$

erlaubt sind. Setzt man zwei solche zu einem Übergang im STARK-Effekt oder Doppelquantenübergang zusammen, so folgt sofort, daß nur die folgenden Übergänge erlaubt sind:

$$\Delta F_1 = 0, \quad \Delta F = 0 \quad \text{bzw.} \quad a \leftrightarrow a \text{ und } s \leftrightarrow s$$
$$\Delta F_1 = \pm 1, \quad \Delta F = 0, \pm 2 \quad \text{bzw.} \quad a \leftrightarrow s$$
$$\Delta F_1 = \pm 2, \quad \Delta F = \pm 2 \quad \text{bzw.} \quad a \leftrightarrow a \text{ und } s \leftrightarrow s.$$

Diese Auswahlregeln gelten streng nur für $c_3 = 0$.

[25] CONDON, E.U., u. G.H. SHORTLEY: Theory of Atomic Spectra. Cambridge 1935. Gl. ($9^3$11).

Zeitschrift für Physik, Bd. 147, S. 628—635 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Zur Theorie der Konversionskoeffizienten

[Berichtigung und Ergänzung zu Z. Physik **146**, 187—204 (1956)]

Von

GUSTAV KRAMER

(Eingegangen am 19. Dezember 1956)

Eine in einer früheren Note angegebene Formel für die Korrektur von elektrischen Konversionskoeffizienten wird berichtigt. Ferner wird der Zusammenhang der dort abgeleiteten Gleichungen für die Wechselwirkung von Elektronen und Nukleonen mit dem von H.R. HULME entwickelten retardierten Wechselwirkungsoperator hergestellt.

§ 1. Berichtigung

Herr Professor M.E. ROSE (Oak Ridge, Tennessee) und Herr Professor TH.A. GREEN (Middletown, Connecticut) haben mich darauf aufmerksam gemacht, daß der Ausdruck für $\delta(L, \text{elektr})$ in Gl. (51) auf S. 202 der genannten Arbeit[1] nicht korrekt ist.

$\delta(L, \text{elektr})$ berechnet man, indem man von Gl. (38) ausgeht. In Gl. (51) müssen daher die Potentiale aus Gl. (38) stehen. $\delta(L, \text{elektr})$ lautet also:

$$\delta(L,\text{elektr}) = \left.\begin{aligned} &\frac{\sum_{n=1}^{A}\left\{\int_0^R\left[\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{B}^{\text{el}*}_{LM}(W r_n)\,\psi_i^K\int_0^{r_n}\psi_f^{E*}\left\{\vec{\alpha}_E W r_E - i\frac{d}{d r_E}r_E\right\}\frac{\Phi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}}\psi_i^E d\tau_E\right] d\tau_K\right\}}{\sum_{n=1}^{A}\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{\text{el}*}_{LM}(W r_n)\,\psi_i^K d\tau_K} - \\ &- \frac{\sum_{n=1}^{A}\left\{\int_0^R\left[\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{\text{el}*}_{LM}(W r_n)\,\psi_i^K\int_0^{r_n}\psi_f^{E*}\left\{\vec{\alpha}_E W r_E - i\frac{d}{d r_E}r_E\right\}\frac{\psi_{LM}(W r_E)}{\sqrt{L(L+1)}}\psi_i^E d\tau_E\right] d\tau_K\right\}}{\sum_{n=1}^{A}\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{\text{el}*}_{LM}(W r_n)\,\psi_i^K d\tau_K}. \end{aligned}\right\} \quad (51$$

Den Herren Professor ROSE und Professor GREEN danke ich vielmals für ihre Mitteilung.

[1] KRAMER, G.: Z. Physik **146**, 187 (1956), im folgenden als I zitiert.

Außerdem sind einige Druckfehler in I zu berichtigen. In Gl. (23) gibt μ den Index der BESSEL- bzw. HANKEL-Funktionen an. In Gl. (28) ist der Faktor k/W zu streichen und in Gl. (37) muß es an Stelle von

$$\left\{\vec{\alpha}_E W^2 \mathfrak{r}_E - iW \frac{d}{d\mathfrak{r}_E} \mathfrak{r}_E\right\} \quad \text{heißen:} \quad \frac{1}{W}\left\{\vec{\alpha}_E k^2 \mathfrak{r}_E - iW \frac{d}{d\mathfrak{r}_E} \mathfrak{r}_E\right\}.$$

§ 2. Der Wechselwirkungsoperator zwischen Elektronen und Nukleonen

Anstatt die Störungsrechnung von vornherein durch Entwicklung der Potentiale des Strahlungsfeldes nach Multipolen durchzuführen, lassen sich die in I angegebenen Formeln für die Konversionskoeffizienten auch unmittelbar aus einem bereits von HULME[2] angegebenen Ausdruck für das Matrixelement $U_{fi}(W)$, das die Übergangswahrscheinlichkeit für Konversion bestimmt, gewinnen. Die HULMEsche Formel lautet*:

$$U_{fi}(W) = \sum_{n=1}^{A} e_E e_n \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} (1 - \vec{\alpha}_n \vec{\alpha}_E) \frac{e^{iW|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|}}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \psi_i^K \psi_i^E \, d\tau_E \, d\tau_K . \qquad (56)$$

$U_{fi}(W)$ hat dieselbe Gestalt wie das Übergangsmatrixelement für die Streuung zweier freier Elektronen** in der halbklassischen Theorie von MØLLER[3] mit retardierten Potentialen.

Wegen der Einfachheit und allgemeinen Anwendbarkeit des HULMEschen Ausdruckes sei eine einfache Herleitung gegeben, bei der die Entwicklung des elektromagnetischen Feldes nach Multipolen noch nicht erforderlich ist. Im Anschluß an HULME benutzen wir wie in I die COULOMB-Eichung, d.h. wir führen die COULOMBsche Wechselwirkung explizit in den HAMILTON-Operator ein. Für die Potentiale $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ des Strahlungsfeldes gilt dann die spezielle LORENTZ-Bedingung $\operatorname{div} \mathfrak{A} = 0$. Der Wechselwirkungsoperator H hat dann die Gestalt [s. (4)]:

$$H = e_E \vec{\alpha}_E \mathfrak{A}(\mathfrak{r}_E) + \sum_{n=1}^{A} \left\{ e_n \vec{\alpha}_n \mathfrak{A}(\mathfrak{r}_n) + \frac{e_n e_E}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \right\}. \qquad (57)$$

Der Einfachheit halber wollen wir von den Beiträgen der anomalen magnetischen Momente zu H absehen.

---

* Die Definition der gebrauchten Symbole findet man in I. — Wegen des engen Zusammenhanges mit I setzen wir die Numerierung der Formeln im Anschluß an I fort.

** Im Falle von zwei Elektronen muß noch der Anfangs- oder der Endzustand antisymetrisiert werden.

[2] HULME, H.R.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **154**, 487 (1936).

[3] MØLLER, C.: Ann. d. Phys. **14**, 531 (1932).

Das elektromagnetische Potential $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ entwickeln wir jetzt nach ebenen Wellen:

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{i=1}^{2} \int d^3\mathfrak{k} \{q_i(\mathfrak{k})\, \mathfrak{e}_i e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} + q_i^*(\mathfrak{k})\, \mathfrak{e}_i e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\}. \tag{58}$$

Die Vektoren $\mathfrak{e}_i$ geben die beiden möglichen Polarisationsrichtungen für die transversalen Potentiale an. $\mathfrak{e}_1$, $\mathfrak{e}_2$ und $\mathfrak{k}/k$ bilden ein Dreibein. $U_{fi}(W)$ ergibt sich dann aus (15) unter Berücksichtigung von (13) für die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren $q_i(\mathfrak{k})$ und $q_i^*(\mathfrak{k})$ und den in I, Tabelle 1, S. 192, angegebenen Möglichkeiten für die Zwischenzustände. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}(W) = {} & \sum_{n=1}^{A} e_n e_E \left\{ \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} \frac{1}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \psi_i^E \psi_i^K \, d\tau_E \, d\tau_K + \right. \\ & + \lim_{\sigma \to 0} \frac{1}{4\pi^2} \sum_{i=1}^{2} \left[\int d^3\mathfrak{k} \frac{1}{k(W - k + i\sigma)} \times \right. \\ & \times \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \mathfrak{e}_i e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_E} \psi_i^E \, d\tau_E \int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_u \mathfrak{e}_i e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n} \psi_i^K \, d\tau_K - \\ & \left. \left. - \int d^3\mathfrak{k} \frac{1}{k(W + k + i\sigma)} \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \mathfrak{e}_i e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_E} \psi_i^E \, d\tau_E \int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \mathfrak{e}_i e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}_n} \psi_i^K \, d\tau_K \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \tag{59}$$

Die Summation über die Polarisationsrichtungen können wir sofort auf Grund der Formel:

$$\sum_{i=1}^{2} (\vec{\alpha}_E \mathfrak{e}_i)(\vec{\alpha}_n \mathfrak{e}_i) = (\vec{\alpha}_E \vec{\alpha}_n) - \frac{1}{k^2} (\vec{\alpha}_E \mathfrak{k})(\vec{\alpha}_n \mathfrak{k}) \tag{60}$$

durchführen. Schreibt man noch für:

$$(\vec{\alpha}\mathfrak{k})\, e^{\pm i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} = \pm i (\vec{\alpha} \nabla)\, e^{\pm i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \tag{61}$$

so kann man an Stelle der Ströme mit Hilfe von (31) und (32), d.h. durch Benutzung der Kontinuitätsgleichungen und des GAUSSschen Satzes, die Ladungen einführen. $U_{fi}(W)$ geht dann über in:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}(W) = {} & \sum_{n=1}^{A} e_n e_E \left\{ \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} \frac{1}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \psi_i^E \psi_i^K \, d\tau_K \, d\tau_E + \right. \\ & + \lim_{\sigma \to 0} \frac{1}{4\pi^2} \left[\int \frac{d^3\mathfrak{k}}{k(W - k + i\sigma)} \int \psi_f^{E*} \psi_f^{K*} \left(\vec{\alpha}_n \vec{\alpha}_E - \frac{W^2}{k^2} \right) \times \right. \\ & \times e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n)} \psi_i^E \psi_i^K \, d\tau_E \, d\tau_K - \\ & \left. \left. - \int d^3\mathfrak{k} \frac{1}{k(W + k + i\sigma)} \int \psi_f^{E*} \psi_f^{K*} \left(\vec{\alpha}_n \vec{\alpha}_E - \frac{W^2}{k^2} \right) e^{-i\mathfrak{k}(\mathfrak{r}_E - \mathfrak{r}_n)} \psi_i^E \psi_i^K \, d\tau_E \, d\tau_K \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \tag{62}$$

Integration über die Richtung von $\mathfrak{k}$ und Zusammenfassen der beiden Integrale über $\mathfrak{k}$ in (62) ergibt:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}(W) = {} & \sum_{n=1}^{A} e_n e_E \left\{ \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} \frac{1}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \psi_i^E \psi_i^K \, d\tau_E \, d\tau_K + \right. \\ & \left. + \lim_{\sigma \to 0} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{k \, dk}{(W + i\sigma)^2 - k^2} \int \psi_f^{K*} \psi_f^{E*} \left(\vec{\alpha}_n \vec{\alpha}_E - \frac{W^2}{k^2} \right) \frac{\sin k |\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|}{|\mathfrak{r}_n - \mathfrak{r}_E|} \psi_i^K \psi_i^E \, d\tau_K \, d\tau_E \right\}. \end{aligned} \right\} \tag{6}$$

Wie in I, wo $U_{fi}(W)$ durch Entwicklung von $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ nach Multipolen berechnet wurde, tritt auch hier in dem Teil der Wechselwirkung, der durch den Austausch von virtuellen transversalen Photonen hervorgerufen wird, vor der Integration über die Energie dieser Photonen ein Term auf, der einen zusätzlichen Faktor $1/k^2$ hat. Mit Hilfe von

$$\frac{1}{k^2}\,\frac{1}{W^2-k^2}=\frac{1}{W^2}\left\{\frac{1}{W^2-k^2}+\frac{1}{k^2}\right\} \tag{64}$$

können wir wieder diesen Term von dem anderen Resonanznenner W^2-k^2 abspalten. Damit läßt sich $U_{fi}(W)$ folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}(W) = \sum_{n=1}^{A} e_n e_E \Bigg\{ & \int \psi_f^{K*}\psi_f^{E*}\,\frac{1}{|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}\,\psi_i^K\psi_i^E\,d\tau_K\,d\tau_E + \\ & + \lim_{\sigma\to 0}\frac{2}{\pi}\Bigg[\int_0^\infty \frac{k\,dk}{(W+i\sigma)^2-k^2}\int \psi_f^{K*}\psi_f^{E*}\,(\vec{\alpha}_n\vec{\alpha}_E-1)\,\frac{\sin k|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}{|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}\,\psi_i^E\psi_i^K\,d\tau_K\,d\tau_E - \\ & - \int_0^\infty dk\int \psi_f^{E*}\psi_f^{K*}\,\frac{\sin k|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}{k|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}\,\psi_i^E\psi_i^K\,d\tau_E\,d\tau_K\Bigg]\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Nun ist:

$$\int_0^\infty \frac{\sin k|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}{k}\,dk=\frac{\pi}{2}. \tag{66}$$

Daher kompensiert das letzte Integral in (65) gerade das COULOMB-Matrixelement. Derselbe Sachverhalt ergab sich in I bei der Ableitung der Wechselwirkung mit Hilfe von Multipolen. Da der Pol bei $k=W$ in dem zweiten Glied in (65) in die obere Halbebene verschoben ist*, ergibt sich für dieses Integral über k eine Exponentialfunktion mit positiv imaginärem Exponenten, nämlich[4]:

$$\int_0^\infty \frac{\sin k|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}{(W+i\sigma)^2-k^2}\,k\,dk=-\frac{\pi}{2}\,e^{iW|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}. \tag{67}$$

Damit erhalten wir durch Einsetzen von (67) in (65) für $U_{fi}(W)$ die Gl. (56).

Das Übergangsmatrixelement für innere Konversion $U_{fi}(W)$ ist also bestimmt als Matrixelement des retardierten Wechselwirkungsoperators

$$K=\sum_n e_n e_E\,(1-\vec{\alpha}_n\vec{\alpha}_E)\,\frac{e^{iW|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}}{|\mathfrak{r}_n-\mathfrak{r}_E|}. \tag{68}$$

* Dies folgt aus der Störungsrechnung für gebundene Zustände, entwickelt in HEITLER, W.: Quantum Theory of Radiation, §16 (1955).

[4] GRÖBNER, W., u. N. HOFREITER: Integraltafel, zweiter Teil.

Diesen Wechselwirkungsoperator können wir nach Kugelfunktionen entwickeln. Man erhält[5,6,7]:

$$\left.\begin{aligned}&(1-\vec{\alpha}_n\vec{\alpha}_E)\,\frac{e^{iW|r_n-r_E|}}{|r_n-r_E|}\\&=\frac{2\pi^2 i}{W}\sum_{L,M,\tau}\left\{\psi_{LM}(Wr_E)\,\Phi^*_{LM}(Wr_n)-\vec{\alpha}_E\vec{B}^{\tau}_{LM}(Wr_E)\,\vec{\alpha}_n\vec{A}^{\tau*}_{LM}(Wr_n)\right\}\end{aligned}\right\}\quad(69)$$

für $r_n \leq r_E$, und für $r_n \geq r_E$ den entsprechenden Ausdruck.

Die Summe über τ in (69) ist über τ = magnetisch, elektrisch und longitudinal zu erstrecken. Dabei ist (70) $\vec{A}^{l}_{LM} = \frac{1}{W}\nabla\Phi_{LM}$ bzw. $\vec{B}^{l}_{LM} = \frac{1}{W}\nabla\psi_{LM}$. Die anderen Potentiale sind in (11), (24a) und (36) definiert. Setzen wir die Entwicklung (69) in (56) ein, unter Berücksichtigung der besonderen Gestalt der Entwicklung von K, je nachdem ob $r_n \leq r_E$ oder $r_n \geq r_E$ ist, so gewinnen wir folgenden Ausdruck für $U_{fi}(W)$:

$$\left.\begin{aligned}U_{fi}(W)=-\frac{2\pi^2 i}{W}\sum_{n=1}^{A}\sum_{L,M,\tau}e_n e_E\Bigg\{&\int_0^R\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{\tau*}_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\times\\&\times\int_0^\infty\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\vec{B}^{\tau}_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\,d\tau_E+\\+\int_0^R\Big[\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\vec{A}^{\tau}_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\int_{r_E}^R\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{B}^{\tau*}_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\Big]d\tau_E-\\-\int_0^R\Big[\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\vec{B}^{\tau}_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\int_{r_E}^R\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{\tau*}_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\Big]d\tau_E-\\-\int_0^R\psi_f^{K*}\,\Phi^*_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\int_0^\infty\psi_f^{E*}\,\psi_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\,d\tau_E-\\-\int_0^R\Big[\psi_f^{E*}\,\Phi_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\int_{r_E}^R\psi_f^{K*}\,\psi^*_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\Big]d\tau_E+\\+\int_0^R\Big[\psi_f^{E*}\,\psi_{LM}(Wr_E)\,\psi_i^E\int_{r_E}^R\psi_f^{K*}\,\Phi^*_{LM}(Wr_n)\,\psi_i^K\,d\tau_K\Big]d\tau_E\Bigg\}.\end{aligned}\right\}\quad(71)$$

Es besteht nun die Frage, ob die in I entwickelten Gleichungen für

$$U_{fi}(W) = U_{fi}^{(1)}(\text{magn}) + U_{fi}^{(1)}(\text{elektr}),$$

nämlich (24) und (38) mit (56) äquivalent sind. $U_{fi}^{(1)}(\text{magn})$ stimmt bereits mit dem magnetischen Teil von (71) überein. Um $U_{fi}^{(1)}(\text{elektr})$ d.h. I (38) aus (71) zu erhalten, müssen wir einige Umformungen machen.

[5] MORSE, P.M., u. H. FESHBACH: Methods of Theoretical Physics, §9 (1946) bzw. Part. II, §13,3 (1953).

[6] TRALLI, N., u. G.H. GOERTZEL: Phys. Rev. **83**, 399 (1951).

[7] ROSE, M.E.: Multipole Fields, §4,21 (1955).

Dabei haben wir die Matrixelemente mit dem elektrischen, longitudinalen und skalaren Potential, die ja alle bei einem elektrischen Übergang $\psi_i^K \to \psi_f^K$ des Kern zu $U_{fi}(W)$ beitragen, zusammenzufassen.

Durch Anwendung der Kontinuitätsgleichung $\operatorname{div} \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \psi_i^E - iW \psi_f^{E*} \psi_i^E = 0$ und partieller Integration formen wir das elektrische Potential in der Form (29) in die Form um, in der es in (38) erscheint. Beachtet man dabei, daß in den Integranden von (71) neben den Elektronenwellenfunktionen und den von $\mathfrak{r}_E$ abhängigen Potentialen noch eine jedoch nur von r_E abhängige Funktion steht, so geht der Teil von (71) der nur die elektrischen Potentiale enthält $\overline{U}_{fi}$ (elektr) über in:

$$\overline{U}_{fi}(\text{elektr}) = U_{fi}^{(1)}(\text{elektr}) + \widetilde{U}_{fi}(\text{elektr}) \tag{72}$$

wo $U_{fi}^{(1)}$ (elektr) durch (38) gegeben ist und

$$\left.\begin{aligned}\widetilde{U}_{fi}(\text{elektr}) = \frac{2\pi^2 i}{W} \sum_{n=1}^{A} \sum_{L,M} e_n e_E \Bigg\{ \int_0^R \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \mathfrak{r}_E r_E \psi_i^E \frac{d}{dr_E} r_E \frac{\psi_{LM}}{\sqrt{L(L+1)}} \times \\ \times \left[\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \vec{A}_{LM}^{\text{el}*}(W r_n) \psi_i^K \, d\Omega_K \right]_{r_n = r_E} d\tau_E - \\ - \int_0^R \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \mathfrak{r}_E r_E \psi_i^E \frac{d}{dr_E} r_E \frac{\Phi_{LM}}{\sqrt{L(L+1)}} \times \\ \times \left[\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \vec{B}_{LM}^{\text{el}*}(W r_n) \psi_i^K \, d\Omega_K \right]_{r_n = r_E} d\tau_E \Bigg\}\end{aligned}\right\} \tag{73}$$

($d\Omega_K$ ist das Oberflächenelement: $d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots d\tau_{n-1} \, d\Omega_n \, d\tau_{n+1} \ldots d\tau_A$).

Setzt man in (73) die Definitionen für die Potentiale aus (11) und (38a) ein und führt die Differentiationen in den Potentialen aus, nämlich:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dr} r \Phi_{LM} &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(-L j_L + W r j_{L-1}\right) Y_{LM} \\ \vec{A}_{LM}^{\text{el}} &= \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times \\ &\times \left\{ \left(-L j_L + W r j_{L-1}\right) \nabla Y_{LM} + L(L+1) \frac{j_L}{r} Y_{LM} \frac{\mathfrak{r}}{r} \right\},\end{aligned}\right\} \tag{74}$$

so erhält man für $\widetilde{U}_{fi}$ (elektr):

$$\left.\begin{aligned}\widetilde{U}_{fi}(\text{elektr}) = \frac{2\pi^2 i}{W} \sum_{n=1}^{A} \sum_{L,M} e_n e_E \frac{2}{\pi} W \times \\ \times \left\{ \int_0^R \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \psi_i^E r_E \mathfrak{r}_E Y_{LM} \left(j_L(W r_E) \, h_{L-1}(W r_E) - h_L(W r_E) \, j_{L-1}(W r_E) \right) \times \right. \\ \left. \times \left[\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \frac{\mathfrak{r}_n}{r_n} Y_{LM}^* \psi_i^K \, d\Omega_K \right]_{r_n = r_E} d\tau_E \right\}.\end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Wir betrachten jetzt:

$$U_{fi}(\text{long}) = -\frac{2\pi^2 i}{W}\sum_{n=1}^{A}\sum_{L,M}\left\{\int_0^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n \vec{A}^{1*}_{LM}\psi_i^K\, d\tau_K \int_0^\infty \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E \vec{B}^1_{LM}\psi_i^E\, d\tau_E + \right.$$
$$+\int_0^R\left[\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\vec{A}^l_{LM}\psi_i^E\int_{r_E}^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{B}^{1*}_{LM}\psi_i^K\, d\tau_K\right]d\tau_E -$$
$$-\int_0^R\left[\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\vec{B}^1_{LM}\psi_i^E\int_{r_E}^R \psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{1*}_{LM}\psi_i^K\, d\tau_K\right]d\tau_E -$$
$$-\int_0^R \psi_f^{K*}\,\Phi^*_{LM}\psi_i^K\, d\tau_K\int_0^\infty \psi_f^{E*}\,\psi_{LM}\psi_i^E\, d\tau_E -$$
$$-\int_0^R\left[\psi_f^{E*}\,\Phi_{LM}\psi_i^E\int_{r_E}^R \psi_f^{K*}\,\psi^*_{LM}\psi_i^K\, d\tau_K\right]d\tau_E +$$
$$\left.+\int_0^R\left[\psi_f^{E*}\,\psi_{LM}\psi_i^E\int_{r_E}^R \psi_f^{K*}\,\Phi^*_{LM}\psi_i^K\, d\tau_K\right]d\tau_E\right\}.$$

Auf Grund unserer Definitionen ist:

$$\vec{A}^1_{LM} = \frac{1}{W}\nabla\Phi_{LM} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left\{j_L\nabla Y_{LM} + \left[W j_{L-1} - (L+1)\frac{j_L}{r}\right]Y_{LM}\frac{\mathfrak{r}}{r}\right\} \quad (77)$$

entsprechend für $\vec{B}^1_{LM} = \frac{1}{W}\nabla\psi_{LM}$.

Formt man $U_{fi}(\text{long})$ in ähnlicher Weise wie $\bar{U}_{fi}(\text{elektr})$ durch Anwendung der Kontinuitätsgleichungen:

$$\operatorname{div}\psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\psi_i^E - iW\psi_f^{E*}\psi_i^E = 0 \quad \text{und} \quad \operatorname{div}\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\psi_i^K + iW\psi_f^{K*}\psi_i^K = 0$$

und partielle Integration um, so kompensieren sich die meisten Glieder in (76) und man erhält:

$$U_{fi}(\text{long}) = -\frac{2\pi^2 i}{W}\sum_{n=1}^{A}\sum_{L,M} e_n e_E \times$$
$$\times\left\{\int_0^R \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\psi_i^E\,\mathfrak{r}_E\frac{r_E}{W}\Phi_{LM}\left[\int\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{B}^{1*}_{LM}\psi_i^K\, d\Omega_K\right]_{r_n=r_E} d\tau_E -\right.$$
$$\left.-\int_0^R \psi_f^{E*}\vec{\alpha}_E\psi_i^E\,\mathfrak{r}_E\frac{r_E}{W}\psi_{LM}\left[\int\psi_f^{K*}\vec{\alpha}_n\vec{A}^{1*}_{LM}\psi_i^K\, d\Omega_K\right]_{r_n=r_E} d\tau_E\right\}. \quad (78)$$

Diese Umformungen sind auch für den Grenzübergang $R\to 0$ für die Konversionskoeffizienten wichtig. Setzt man (78) für $\vec{A}^1_{LM}$ und den entsprechenden Ausdruck für $\vec{B}^1_{LM}$ in (79) ein, so wird $-U_{fi}(\text{long})$ mit der rechten Seite von (75) identisch, wenn man von den Termen für $L=0$ absieht. Wir betrachten jetzt die Terme für $L=0$.

Wegen $j_L k_{L-1} - h_L j_{L-1} = \frac{i}{W^2 r^2}$ vereinfacht sich $U_{fi}(\text{long})$ nämlich noch zu:

$$\left.\begin{aligned} &U_{fi}(\text{long}) \\ &= \sum_{n=1}^{A} \sum_{L,M} e_n e_E \int_0^R \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \psi_i^E \frac{\mathfrak{r}_E}{r_E} Y_{LM} \Big[\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \psi_i^K \frac{\mathfrak{r}_n}{r_n} Y_{LM}^* \, d\Omega_K \Big]_{r_n = r_E} d\tau_E . \end{aligned}\right\} \quad (79)$$

Führen wir in

$$\left.\begin{aligned} U_{fi}^{(1)}(\text{elektr})_{L=0} = \sum_{n=1}^{A} e_n e_E \Bigg\{ &\int_0^R \Big[\psi_f^{E*} \psi_i^E \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \frac{1}{r_n} \psi_i^K \, d\tau_K \Big] d\tau_E - \\ &- \int_0^R \Big[\psi_f^{E*} \frac{1}{r_E} \psi_i^E \int_{r_E}^R \psi_f^{K*} \psi_i^K \, d\tau_K \Big] d\tau_E \Bigg\} \end{aligned}\right\} \quad (80)$$

wieder an Stelle der Ladungsverteilungen die Ströme ein, so erhalten wir nur noch ein einfaches Integral über die Elektronenkoordinaten nämlich:

$$\left.\begin{aligned} &U_{fi}^{(1)}(\text{elektr})_{L=0} \\ &= -\sum_{n=1}^{A} e_n e_E \Big\{ \frac{1}{W^2} \int_0^R \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \nabla \Big(\frac{1}{r_E} \Big) \psi_i^E r_E^2 \Big[\int \psi_f^{K*} \vec{\alpha}_n \frac{\mathfrak{r}_n}{r_n} \psi_i^K \, d\Omega_K \Big]_{r_n = r_E} d\tau_E \\ &= \sum_{n=1}^{A} e_n e_E \Big\{ \frac{1}{W^2} \int \psi_f^{E*} \vec{\alpha}_E \psi_i^E \frac{\mathfrak{r}_E}{r_E} \Big[\int \psi_f^{K*} \alpha_n \psi_i^K \frac{\mathfrak{r}_n}{r_n} \, d\Omega_K \Big]_{r_n = r_E} d\tau_E \Big\} . \end{aligned}\right\} \quad (81)$$

Wegen $Y_{00}^2 = \frac{1}{4\pi}$ ist aber (81) mit den Termen für $L = 0$ von (80) identisch. Damit haben wir insgesamt gezeigt, daß sich $U_{fi}(W)$ nach (56) in die in I hergeleiteten Gleichungen für $U_{fi}^{(1)}(\text{magn})$ und $U_{fi}^{(1)}(\text{elektr})$ umformen läßt.

Durch die Umformungen erscheint der Grenzübergang zu einem punktförmigen Kern für die Konversionskoeffizienten noch in einem anderen Licht. Macht man nämlich in dem Konversionskoeffizienten $N_e/N_q = |U_{fi}(W)|^2/N_q$ wo N_q durch (14) gegeben ist und $U_{fi}(W)$ in der Gestalt (71), rein formal den Grenzübergang $R \to 0$, so treten in diesem Ausdruck divergente Integrale auf, und zwar bei den Matrixelementen, die das elektrische und das longitudinale Potential enthalten. Fassen wir aber diese beiden Arten von Matrixelementen durch die ausgeführten Umformungen zusammen, so ergibt der Grenzübergang das endliche Resultat (47) in I.

Autorenverzeichnis des 147. Bandes

Behrndt, K. s. Mayer, H. S. 499.

Blauth, E., Zur Energieverteilung der von Protonen in Gasen ausgelösten Sekundärelektronen. S. 228.

Braunbek, W., Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems. I. Die Differentialgleichungen und ihre stationären Lösungen. S. 297.

—, und E. Sauter, Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems. II. Die nichtstationären Bewegungen. S. 507.

Brunnée, C., Über die Ionenreflexion und Sekundärelektronenemission beim Auftreffen von Alkaliionen auf reine Molybdän-Oberflächen. S. 161.

Cirkler, W., Hall-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Kaliumschichten. S. 481.

Das, J.N., and P.V. Khandekar, Transistor action on natural galena surface after heat treatment with H_2S. S. 271.

Elbel, A.-W., Optische Untersuchungen an Kaliumschichten atomarer Dicke. S. 465.

Fick, E., Die Termaufspaltung in elektrostatischen Kristallfeldern. S. 307.

Fischbeck, H. s. Heintze, J. S. 277.

Fischer, E., und N. Zengin, Über Assoziation von Dipolmolekülen durch Untersuchung der Dispersion und Absorption ihrer Lösungen im dcm-Wellengebiet. S. 113.

Gatto, R., Quantum Numbers of the Lee-Yang Parity Doublet Theory of Strange Particles. S. 261.

Gobrecht, H., und G. Heinsohn, Über die Lumineszenz der Alkalivanadate. S. 350.

Griem, H., und J. Richter, Die Intensität der magnetischen Protonenresonanzabsorption bei thermischem Gleichgewicht. S. 317.

Haken, H., Berechnung der Energie des Exzitonen-Grundzustandes im polaren Kristall nach einem neuen Variationsverfahren von Feynman. I. S. 323.

Happ, H., Das Mikrowellenspektrum von TlJ und $BiCl_3$ im 3 cm- und 1,5 cm-Band. S. 567.

Heinsohn, G. s. Gobrecht, H. S. 350.

Heintze, J., und H. Fischbeck, Absolute β-Zählung an sättigungsdicken Präparatschichten. S. 277.

Hopkins, M.R., The thermal and electrical conductivities of metals at high temperatures. S. 148.

Jones, F.L., and R.H. Jones, The formation and rupture of molten metal bridges in electrical contacts. S. 43.

Jones, R.H. s. Jones, F.L. S. 43.

Jost, K., Über zeitliche Folge und Größenverteilung von Barkhausen-Sprüngen. S. 520.

Khandekar, P.V. s. Das, J.N. S. 271.

Kramer, G., Zur Theorie der Konversionskoeffizienten. [Berichtigung und Ergänzung zu Z. Physik **146**, 187 bis 204 (1956).] S. 628

Kummerer, K., Zur Theorie der Elektronenbremsstrahlung im Gebiete thermischer Elektronengeschwindigkeiten. S. 373.

Mahendroo, P.P. s. Parthasarathy, S. S. 573, 577.

Marschall, H., Die Breitsche Gleichung für die Elektron-Proton-Streuung. S. 247.

Martin, W., Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften von Phosphoren durch H_2^+-Ionen. S. 582.

Matejec, R., Lichtabsorptionsmessungen an Halogensilberkristallen bei höheren Temperaturen. S. 593.

Mayer, H., und K. Behrndt, Eine neue Mikrowaage aus Quarz für Arbeiten im Höchstvakuum. S. 499.
—, und H. Thomas, Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. II. Die spektrale Verteilung der Quantenausbeute bei Kalium. S. 419.
Meister, H. J., Die Bewegungsgleichungen in der Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion. S. 531.
Messner, D., Über die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz polykristalliner Leuchtstoffe bei Anregung mit Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. S. 24.
Methfessel, S., Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. III. Die Energieverteilung bei Kalium und Caesium. S. 442.
Moser, H., J. Otto und W. Thomas, Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. I. Neue gasthermometrische Methode. S. 59.
—, J. Otto und W. Thomas, Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. II. Bestimmung des Goldpunktes. S. 76.
Neuert, H. s. Steffen, K. G. S. 125.
Nigam, A. N., Colour Centers and X-Ray Spectra of Potassium Halide Crystals. S. 264.
Otto, J. s. Moser, H. und W. Thomas. S. 59, 76.
Parthasarathy, S., and P. P. Mahendroo, Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. I. S. 573.
—, and P. P. Mahendroo, Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. II. S. 577.
Raether, H. s. Vogel, J. K. S. 141.
Richter, J. s. Griem, H. S. 317.
Roos, O. v., Theorie der Reflexion positiver Ionen an Metalloberflächen. S. 184.
— Theorie der kinetischen Emission von Sekundärelektronen, ausgelöst durch positive Ionen. S. 210.
Sander, W., Messung der Fehlordnungsenergie von Wismut- und Galliumschichten bei tiefer Temperatur. S. 361
Sauter, E. s. Braunbek, W. S. 507.
Schlier, Ch., Messung der Hyperfeinstruktur des Kaliumfluorids mit der Molekülstrahlresonanzmethode. S. 600.
Schopper, H., Die elastische Streuung von γ-Strahlen bei kleinen Streuwinkeln. S. 253.
Steffen, K. G., Über die 208/113 keV-γ-γ-Kaskade des Hafniums^{177}. S. 132.
—, und H. Neuert, Die γ-γ-Winkelkorrelation der Reaktion $Be^9(\alpha, n\gamma\gamma)C^{12}$ und der Spin des zweiten Anregungszustandes von C^{12}. S. 125.
Stöckmann, F., Zur Abhängigkeit lichtelektrischer Ströme von der elektrischen Feldstärke. S. 544.
Thomas, H., Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. I. Seine Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Kalium. Reichweite der Photoelektronen im Metall. S. 395.
— s. Mayer, H. S. 419.
Thomas, W., Die zweiten Virialkoeffizienten von Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff und Kohlendioxyd im Temperaturbereich von 0 bis 1200° C. S. 92.
— s. Moser, H., und J. Otto. S. 59, 76.
Vogel, J. K., und H. Raether, Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen. S. 141.
Weidlich, W., Modell eines Feldes mit inneren Koordinaten. S. 241.
— Hamiltonformalismus und Energieimpulstensor mit differentiellem Erhaltungssatz für nichtlokale Feldtheorien. S. 288.
Wolter, H., Zur Meßbarkeit der optischen Konstanten und der optischen Dicke dünnster Metallschichten. S. 1.
Zengin, N. s. Fischer, E. S. 113.
Ziock, K., Die Bestimmung der Oszillatorenstärke der Eisenlinie 3720 Å aus der Abklingdauer des Resonanzleuchtens. S. 99.

Postverlagsort Berlin

JAN 24 1957

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

147. BAND, 1. HEFT
MIT 37 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT
(ABGESCHLOSSEN AM 27. NOVEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 249251,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 Tel. 27901

Inhalt

Seite

WOLTER, H., Zur Meßbarkeit der optischen Konstanten und der optischen Dicke dünnster Metallschichten. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. August 1956) 1

MESSNER, D., Über die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz polykristalliner Leuchtstoffe bei Anregung mit Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Juli 1956) 24

JONES, F. L., and R. H. JONES, The formation and rupture of molten metal bridges in electrical contacts. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 25. August 1956) 43

MOSER, H., J. OTTO und W. THOMAS, Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. I. Neue gasthermometrische Methode. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. September 1956) 59

MOSER, H., J. OTTO und W. THOMAS, Gasthermometrische Messungen bei hohen Temperaturen. II. Bestimmung des Goldpunktes. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. September 1956) 76

THOMAS, W., Die zweiten Virialkoeffizienten von Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff und Kohlendioxyd im Temperaturbereich von 0 bis 1200° C. (Eingegangen am 25. September 1956) 92

ZIOCK, K., Die Bestimmung der Oszillatorenstärke der Eisenlinie 3720 Å aus der Abklingdauer des Resonanzleuchtens. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. August 1956) 99

FISCHER, E., und N. ZENGIN, Über Assoziation von Dipolmolekülen durch Untersuchung der Dispersion und Absorption ihrer Lösungen im dcm-Wellengebiet. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. September 1956) 113

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

FEB 12 1957

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

147. BAND, 2. HEFT
MIT 45 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 15. DEZEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 2 79 01

Inhalt

Seite

STEFFEN, K. G., und H. NEUERT, Die γ-γ-Winkelkorrelation der Reaktion $Be^9(\alpha, n\gamma\gamma)C^{12}$ und der Spin des zweiten Anregungszustandes von C^{12}. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Juli 1956) 125

STEFFEN, K. G., Über die 208/113 keV-γ-γ-Kaskade des Hafniums^{177}. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Juli 1956) 132

VOGEL, J. K., und H. RAETHER, Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. August 1956) 141

HOPKINS, M. R., The thermal and electrical conductivities of metals at high temperatures. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 21. August 1956) 148

BRUNNÉE, C., Über die Ionenreflexion und Sekundärelektronenemission beim Auftreffen von Alkaliionen auf reine Molybdän-Oberflächen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 161

ROOS, O. v., Theorie der Reflexion positiver Ionen an Metalloberflächen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 184

ROOS, O. v., Theorie der kinetischen Emission von Sekundärelektronen, ausgelöst durch positive Ionen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Juli 1956) 210

BLAUTH, E., Zur Energieverteilung der von Protonen in Gasen ausgelösten Sekundärelektronen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Juli 1956) 228

WEIDLICH, W., Modell eines Feldes mit inneren Koordinaten. (Eingegangen am 8. Oktober 1956) 241

MARSCHALL, H., Die BREITsche Gleichung für die Elektron-Proton-Streuung. (Eingegangen am 24. Oktober 1956) 247

FEB 20 1957

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

147. BAND, 3. HEFT
MIT 40 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 10. JANUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 2 79 01

Inhalt

Seite

SCHOPPER, H., Die elastische Streuung von γ-Strahlen bei kleinen Streuwinkeln. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1956) . . . 253

GATTO, R., Quantum Numbers of the LEE-YANG Parity Doublet Theory of Strange Particles. (Eingegangen am 26. September 1956) 261

NIGAM, A. N., Colour Centers and X-Ray Spectra of Potassium Halide Crystals. (Eingegangen am 16. Mai 1956) 264

DAS, J. N., and P. V. KHANDEKAR, Transistor action on natural galena surface after heat treatment with H_2S. With 4 figures in the text. (Eingegangen am 29. August 1956) 271

HEINTZE, J., und H. FISCHBECK, Absolute β-Zählung an sättigungsdicken Präparatschichten. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. September 1956) 277

WEIDLICH, W., Hamiltonformalismus und Energieimpulstensor mit differentiellem Erhaltungssatz für nichtlokale Feldtheorien. (Eingegangen am 8. Oktober 1956) 288

BRAUNBEK, W., Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems. I. Die Differentialgleichungen und ihre stationären Lösungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Oktober 1956) 297

FICK, E., Die Termaufspaltung in elektrostatischen Kristallfeldern. (Eingegangen am 15. Oktober 1956) 307

GRIEM, H., und J. RICHTER, DieIntensität der magnetischen Protonenresonanzabsorption bei thermischem Gleichgewicht. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1956) 317

HAKEN, H., Berechnung der Energie des Exzitonen-Grundzustandes im polaren Kristall nach einem neuen Variationsverfahren von FEYNMAN. I. (Eingegangen am 9. November 1956) 323

GOBRECHT, H., und G. HEINSOHN, Über die Lumineszenz der Alkalivanadate. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1956) 350

SANDER, W., Messung der Fehlordnungsenergie von Wismut- und Galliumschichten bei tiefer Temperatur. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Oktober 1956) 361

KUMMERER, K., Zur Theorie der Elektronenbremsstrahlung im Gebiete thermischer Elektronengeschwindigkeiten. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. September 1956) 373

Postverlagsort Berlin

MAR 5 1957

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

147. BAND, 4. HEFT

MIT 49 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT

(ABGESCHLOSSEN AM 12. JANUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 27901

Inhalt

Seite

THOMAS, H., Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. I. Seine Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Kalium. Reichweite der Photoelektronen im Metall. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 395

MAYER, H., und H. THOMAS, Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. II. Die spektrale Verteilung der Quantenausbeute bei Kalium. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 419

METHFESSEL, S., Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. III. Die Energieverteilung bei Kalium und Caesium. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 442

ELBEL, A.-W., Optische Untersuchungen an Kaliumschichten atomarer Dicke. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) . . . 465

CIRKLER, W., HALL-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Kaliumschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) . 481

MAYER, H., und K. BEHRNDT, Eine neue Mikrowaage aus Quarz für Arbeiten im Höchstvakuum. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. September 1956) 499

Postverlagsort Berlin

MAR 28 1957

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

147. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 50 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 6. FEBRUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 2 79 01

Inhalt

Seite

Braunbek, W., und E. Sauter, Erzwungene Schwingungen eines einfachen nichtlinearen Systems. II. Die nichtstationären Bewegungen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Oktober 1956) 507

Jost, K., Über zeitliche Folge und Größenverteilung von Barkhausen-Sprüngen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 31. Oktober 1956) . 520

Meister, H. J., Die Bewegungsgleichungen in der Theorie des Gravitationsfeldes mit einer Feldfunktion. (Eingegangen am 10. November 1956) . . 531

Stöckmann, F., Zur Abhängigkeit lichtelektrischer Ströme von der elektrischen Feldstärke. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. November 1956) 544

Happ, H., Das Mikrowellenspektrum von TlJ und $BiCl_3$ im 3 cm- und 1,5 cm-Band. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Oktober 1956) . . . 567

Parthasarathy, S., and P. P. Mahendroo, Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. I. With 2 figures in the text. (Eingegangen am 9. November 1956) 573

Parthasarathy, S., and P. P. Mahendroo, Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. II. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 9. November 1956) 577

Martin, W., Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften von Phosphoren durch H_2^+-Ionen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. November 1956) 582

Matejec, R., Lichtabsorptionsmessungen an Halogensilberkristallen bei höheren Temperaturen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Oktober 1956) 593

Schlier, Ch., Messung der Hyperfeinstruktur des Kaliumfluorids mit der Molekülstrahlresonanzmethode. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Oktober 1956) 600

Kramer, G., Zur Theorie der Konversionskoeffizienten. [Berichtigung und Ergänzung zu Z. Physik **146**, 187—204 (1956)]. (Eingegangen am 19. Dezember 1956) 628

Autorenverzeichnis 636

DATE DUE

OVERNIGHT	APR 4 '71		
GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO
3 8198 318 811 757